

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

APPORT DE LA MICROSCOPIE À EFFET TUNNEL À LA CARACTÉRISATION
D'INTERFACES MOLÉCULE-MÉTAL À FORT TRANSFERT DE CHARGE

STÉPHANE BEDWANI
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
OCTOBRE 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

APPORT DE LA MICROSCOPIE À EFFET TUNNEL À LA CARACTÉRISATION
D'INTERFACES MOLÉCULE-MÉTAL À FORT TRANSFERT DE CHARGE

présentée par : BEDWANI Stéphane
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., président.

M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., membre et directeur de recherche.

Mme. SANTATO Clara, Ph.D., membre.

Mme. BOCQUET Marie-Laure, Ph.D., membre.

Aux explorateurs du nanomonde...

REMERCIEMENTS

Je tiens à souligner ma gratitude sincère à l'égard de mon directeur de recherche Alain Rochefort, professeur au département de génie physique. Durant ces dernières années, j'ai pu profiter de ses compétences scientifiques via de judicieux conseils et d'une disponibilité généreuse qui m'ont permis d'achever un projet des plus captivant. Je remercie également les autres membres du jury, soit les professeurs du département de génie physique Patrick Desjardins et Clara Santato ainsi que Marie-Laure Bocquet, directrice de recherche à l'École Normale Supérieure de Lyon d'avoir lu attentivement cette thèse. Merci également à Frédéric Lesage, professeur au département de génie électrique, d'assumer le rôle de représentant du doyen sur ce jury.

J'apprécie le soutien financier que le Fonds de recherche – Nature et technologies (FQRNT) m'a octroyé durant ma thèse. J'exprime ma gratitude au Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP) auquel j'ai puisé d'abondantes heures de calculs. J'ai de plus profité de mes différents échanges avec plusieurs membres du Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP).

Je tiens à remercier le professeur Michael F. Crommie de l'Université de Californie à Berkeley et Daniel Wegner maintenant investigateur principal à l'Université de Münster en Allemagne de m'avoir initié aux interfaces molécule-métal à fort transfert de charge et aussi de m'avoir donné l'opportunité de travailler avec des données expérimentales d'une grande qualité.

La suite de ma recherche sur les interfaces molécule-métal a été réalisée en collaboration avec le professeur Jay A. Gupta de l'Université d'État de l'Ohio à Columbus et son étudiant au doctorat Taeyoung Choi. Cette collaboration m'a permis de participer à un échange dynamique et motivant qui a poussé ma compréhension physique de ces interfaces.

Je suis reconnaissant à mon codirecteur à la maîtrise, François Guibault, professeur au département de génie mécanique, qui a su m'aiguiller à mes débuts en adaptation de maillage. Je remercie d'ailleurs Julien Dompierre maintenant professeur à l'Université Laurentienne d'avoir été un excellent mentor à propos de multiples subtilités des maillages.

La qualité de nos images STM sont en grande partie possible grâce au travail précurseur du professeur Jorge I. Cerdá de l'Institut de sciences des matériaux de Madrid dans le développement du code GREEN. Les améliorations apportées à la partie parallèle du logiciel SPAGS-STM n'auraient pu être aussi bien réalisées sans le soutien exceptionnel et la grande disponibilité de HuiZhong Lu, analyste scientifique au RQCHP.

Je ne peux pas passer sous silence le support incroyable que Kostas Piyakis du département de génie physique m'a donné pour résoudre de nombreux problèmes informatiques rencontrés.

J'ai apprécié l'ambiance merveilleuse dans laquelle j'ai pu côtoyer mes différents collègues. J'ai particulièrement profité de mes échanges avec Louis-Philippe Carignan, Alexandre Beausoleil, Ramón Martínez, Barnim-Alexander Janta-Polczynski, Arnaud Maillard, Louis-Philippe Simoneau et Nicolas Boulanger-Lewandowski.

J'aimerais témoigner à mes parents ma grande appréciation face au support inconditionnel qu'ils m'ont apporté durant la totalité de mes études. Durant la rédaction, j'ai eu un énorme plaisir d'être chèrement entouré de Raphaël, Alexis et Jérémy qui ont su animer mon quotidien. Je remercie affectueusement ma compagne Fanny pour tous les gestes attentionnés qui ont servi à m'encourager et m'apporter un grand bonheur.

RÉSUMÉ

Cette thèse est une investigation sur les propriétés électroniques et structurales des interfaces molécule-métal à fort transfert de charge. La maîtrise des aspects fondamentaux qui entourent ce type d'interface est nécessaire au développement de dispositifs moléculaires, surtout dans l'optique de former des contacts molécule-métal de qualité. Parmi ces aspects fondamentaux, on retrouve l'adsorption de molécules sur une surface métallique qui implique généralement un mécanisme de transfert de charge bidirectionnel. Ce mécanisme se décrit par un mélange complexe entre les orbitales de la molécule organique et celles des atomes métalliques de la surface. Ce mélange d'orbitales peut induire l'accumulation de charge partielle sur l'un des constituants et provoquer la déformation structurale de l'interface molécule-surface. Il existe plusieurs exemples dans la littérature qui témoignent de déformations moléculaires voire parfois de reconstruction de surface dont l'amplitude semble être reliée à la force de l'interaction molécule-surface ainsi qu'au transfert de charge constaté au sein de cette interface.

Afin d'aborder l'importance du transfert de charge sur les propriétés de l'interface, nous avons étudié l'interaction de la molécule de tétracyanoéthylène (TCNE) avec différentes surfaces de cuivre. Concernant le TCNE, une molécule fortement électrophile, il apparaît comme un candidat idéal pour investiguer l'influence de fort transfert de charge sur les propriétés électroniques et structurales d'interfaces molécule-surface. En effet, les complexes de TCNE avec plusieurs métaux de transition exhibent un comportement magnétique à température ambiante qui corrobore un changement très significatif de la charge résiduelle sur la molécule de TCNE. L'adsorption des molécules de TCNE sur les surfaces de Cu(100) et de Cu(111) a été étudiée par imagerie à effet tunnel (STM) et par calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA).

Les calculs DFT-LDA ont permis de déterminer la structure géométrique et la structure électronique des interfaces étudiées. Une analyse de Mulliken a permis d'évaluer la charge nette partielle sur les espèces adsorbées. Les diagrammes de densité d'états (DOS) ont fourni l'information nécessaire sur la nature des orbitales frontières impliquées dans le transfert de charge à l'interface molécule-métal. Afin de valider les observations théoriques, une étude comparative a été réalisée entre des images STM obtenues par simulation et des images STM expérimentales produites par nos collaborateurs. Les images STM théoriques ont été calculées avec le logiciel SPAGS-STM en utilisant le formalisme de transport électronique de Landauer-Büttiker avec un hamiltonien semi-empirique basé sur la théorie d'Hückel étendue (EHT) et paramétrisé à l'aide de calculs DFT.

Dans le développement du logiciel SPAGS-STM, nous avons créé un module de discrétisation du domaine d'imagerie et permet une génération rapide des images STM. Ce module est basé sur un

principe d'adaptation de maillage de Delaunay permet de minimiser le nombre d'évaluations de courant tunnel en concentrant ceux-ci sur les contrastes associés aux molécules adsorbées plutôt que sur l'ensemble du domaine. La grille adaptée de cette manière permet d'obtenir une image STM de résolution équivalente à celle obtenue avec une grille cartésienne conventionnelle mais avec un nombre de pixels calculés significativement plus petit. Ce module est indépendant du choix de solveur de courant tunnel utilisé et pourrait être même transposé à différentes méthodes de synthèse d'images.

Notre travail sur l'adsorption des molécules de TCNE sur la surface de Cu(100) a révélé que les molécules s'assemblent sous forme de chaîne unidimensionnelle qui implique la présence d'atomes de Cu excessivement surélevés par rapport aux atomes de Cu de la surface. Les importantes déformations observées à l'interface molécule-métal montrent que les atomes de Cu à proximité des groupes nitriles du TCNE favorisent l'assemblage molécules en chaîne 1D et que ces atomes sont très différents des autres de la surface de Cu(100). Un fort transfert de charge est observé à l'interface menant à une occupation quasi complète de l'état correspondant à l'orbitale moléculaire de plus basse énergie (LUMO) du TCNE en phase gazeuse. À cela s'ajoute une rétrodonation de charge de la molécule vers le métal via des états associés aux orbitales moléculaires occupées de haute énergie (HOMO) du TCNE en phase gazeuse. Le bilan de donation et rétrodonation résulte en une accumulation d'une charge nette partielle sur la molécule de TCNE. C'est la comparaison des images STM expérimentales et simulées qui a permis de faire la distinction sans équivoque entre deux mécanismes réactionnels plausibles pouvant mener à la formation des chaînes 1D de TCNE. En effet, les images STM associées au mécanisme faisant intervenir la présence d'adatoms métalliques mobiles sur la surface du Cu(100) ne correspondent pas aux images observées expérimentalement, suggérant ainsi l'absence d'atomes de Cu libres. Bien que thermodynamiquement moins favorable, la reconstruction massive de la surface de Cu(100) apparaît comme le mécanisme qui soit en accord avec les images STM et les calculs DFT.

L'amplitude du transfert de charge entre le TCNE et le Cu est du même ordre de grandeur sur la surface Cu(111) mais provoque des variations structurales beaucoup moins drastiques qu'avec la surface Cu(100). Néanmoins, les images STM expérimentales de molécules uniques de TCNE adsorbées sur la surface de Cu(111) dévoilent une étonnante multistabilité électronique. En plus, la spectroscopie à effet tunnel (STS) révèle que l'un de ces états est de nature magnétique et montre une signature de résonance Kondo. La simulation d'imagerie STM a permis d'identifier la provenance de deux des états non-magnétiques. Les calculs DFT-LDA ont pu associer l'origine de l'état magnétique à l'occupation partielle d'un état correspondant à la LUMO+2 du TCNE. Par ailleurs, on démontre que des déformations moléculaires additionnelles à celle de la phase adsorbée du TCNE, c'est-à-dire l'élongation de la liaison centrale C=C et la cambrure des groupes nitriles vers la surface, favorisent ce transfert de charge vers la LUMO+2. Ceci nous a permis de suggérer

que la présence d'un état Kondo pourrait apparaître par l'entremise de l'excitation vibrationnelle du mode d'étirement de la liaison C=C centrale.

Les résultats principaux de cette thèse nous révèlent que l'adsorption de molécules à fort transfert de charge peut engendrer des modifications importantes de la surface métallique menant à l'extraction quasi complète d'atomes métalliques et à la formation d'assemblages supramoléculaires. Ce mécanisme de reconstruction massive de l'interface implique une très forte interaction molécule-surface issue d'un échange de charge important entre les deux espèces dont le bilan dévoile une accumulation d'une charge partielle sur la molécule. De plus, la molécule en phase adsorbée subit sa part de déformations géométriques qui ont pour conséquence d'altérer sa structure électronique par rapport à celle en phase gazeuse. Sur la molécule adsorbée, des déformations supplémentaires induites par une vibration moléculaire semblent être à l'origine d'un état magnétique stable qui peut être activé ou désactivé à l'aide d'une impulsion électrique.

ABSTRACT

This thesis investigates the electronic and structural properties of molecule-metal interfaces with strong charge-transfer. Fundamental aspects of these interfaces need to be understood to promote the development of molecular devices, especially in view of forming good molecule-metal contacts. Among the various fundamental aspects studied here, we find that the adsorption of molecules on a metallic surface generally implies a bidirectional charge-transfer mechanism, and is described by a complex mixture between the orbitals of the organic molecule and that of metal atoms from the surface. This orbital mixture can induce partial net charge accumulation to one of the components, and cause structural deformation of the molecule-surface interface. Several examples of molecular deformation and surface reconstruction are reported in the literature. The magnitude of these deformations has been attributed to the strength of the molecule-surface interaction and the charge-transfer found at the interface.

To assess the importance of charge-transfer on the interface properties, we studied the interaction of the tetracyanoethylene (TCNE) molecule with various copper surfaces. TCNE, a highly electrophilic molecule, appears as an ideal candidate to study the influence of high charge-transfer on the electronic and structural properties of molecule-surface interfaces. Indeed, various TCNE-transition metal complexes exhibit magnetism at room temperature, which is in agreement with a very significant change of the residual charge on the TCNE molecule. The adsorption of TCNE molecules on Cu(100) and Cu(111) surfaces was studied by scanning tunneling microscopy (STM) and by density functional theory (DFT) calculations with a local density approximation (LDA).

DFT-LDA calculations were performed to determine the geometric and electronic structure of the studied interfaces. Mulliken analysis was used to evaluate the partial net charge on the adsorbed species. The density of states (DOS) diagrams provided informations on the nature of the frontier orbitals involved in the charge-transfer at molecule-metal interfaces. To validate the theoretical observations, a comparative study was conducted between our simulated STM images and experimental STM images provided by our collaborators. The theoretical STM images were obtained with the SPAGS-STM software using the Landauer-Büttiker formalism with a semi-empirical Hamiltonian based on the extended Hückel theory (EHT) and parameterized using DFT calculations.

During the development of the SPAGS-STM software, we have created a discretization module allowing rapid generation of STM images. This module is based on an adaptive Delaunay meshing scheme to minimize the amount of tunneling current to be computed. The general idea consists into refining the mesh, and therefore the calculations, near large contrast zones rather than over the entire image. The adapted mesh provides an STM image resolution equivalent to that obtained with a conventional Cartesian grid but with a significantly smaller number of calculated pixels.

This module is independent of the solver used to compute the tunneling current and can be transposed to different imaging techniques.

Our work on the adsorption of TCNE molecules on Cu(100) surfaces revealed that the molecules assemble into a 1D chain, thereby buckling excessively a few Cu atoms from the surface. The large deformations observed at the molecule-metal interface show that the Cu atoms close to the TCNE nitrile groups assist the molecular assembly and show a distinct behavior compared with other Cu atoms. A strong charge-transfer is observed at the interface leading to an almost complete occupation of the state ascribed to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of TCNE in gas phase. In addition, a back-donation of charge from the molecule to the metal via the states associated with the highest occupied molecular orbitals (HOMO) of TCNE in gas phase may be seen. The balance of donation and back-donation results in a accumulation of partial net charge over the TCNE molecule. The comparison between experimental and simulated STM images allowed us to distinguish between two plausible mechanisms leading to the formation of 1D chains of TCNE. Indeed, the STM images associated with the mechanism involving the presence of mobile metallic adatoms on the surface of Cu(100) do not correspond to the images observed experimentally, suggesting the absence of these free Cu atoms. Although thermodynamically less favorable, the massive reconstruction of the Cu(100) surface reconstruction mechanism is the one consistent with STM images and DFT calculations.

The magnitude of the charge-transfer between a TCNE molecule and Cu atoms is of the same order on the Cu(111) surface but causes much less buckling than that on the Cu(100) surface. However, experimental STM images of single TCNE molecules adsorbed on Cu(111) surfaces reveal a surprising electronic multistability. In addition, scanning tunneling spectroscopy (STS) reveals that one of these states has a magnetic nature and shows a Kondo resonance. STM simulations identified the source of two non-magnetic states. DFT-LDA calculations were able to ascribe the magnetic state to the partial occupation of a state corresponding to the LUMO+2 of TCNE. Moreover, the calculations showed that additionnal molecular deformations to those of TCNE in adsorbed phase, such the elongation of the C=C central bond and the bend of nitrile groups toward the surface, favor this charge-transfer to the LUMO+2. This suggested the presence of a Kondo state through the vibrational excitation of the stretching mode of the C=C central bond.

The main results of this thesis led to the conclusion that strong charge-transfer between adsorbed molecules on a metallic surface may induce significant buckling of the surface. This surface reconstruction mechanism that involves a bidirectional charge-transfer between the species results into a partial net charge over the molecule. This mechanism is involved in the supramolecular self-assembly process that appears similar to a coordination network. Moreover, the adsorbed molecule presents some important geometric distortions that alter its electronic structure. Addi-

tional distortions on the adsorbed molecule induced by some molecular vibration modes seem to explain a stable magnetic state that can be switch on or off by an electrical impulse.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES ANNEXESxviii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte général	1
1.2 Objectifs de la recherche	3
1.3 Structure de la thèse	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 Électronique moléculaire	6
2.2 Caractérisation des interfaces molécule-métal	9
2.2.1 Propriétés structurales	9
2.2.2 Propriétés électroniques	10
2.2.3 Transport de charge à l'interface molécule-métal	12
2.3 Auto-assemblages sur les surfaces métalliques monocristallines	15
2.3.1 Reconstruction des interfaces molécule-métal	16
2.3.2 Auto-assemblages supramoléculaires coordonnés	17
2.4 Transfert de charge à l'interface molécule-surface	19
2.4.1 Transfert de charge lors d'une physisorption	20
2.4.2 Transfert de charge lors d'une chimisorption	23
2.5 Cas des molécules à base de groupements nitriles	27
2.5.1 TCNE sur les métaux nobles	27
2.5.2 F4-TCNQ sur les métaux nobles	31

2.6	Conclusion	34
CHAPITRE 3	MÉTHODOLOGIE	35
3.1	Calculs DFT de structure électronique	35
3.1.1	Optimisation de la géométrie	39
3.1.2	Structure électronique	40
3.2	Simulations STM	42
3.2.1	Modélisation de la jonction STM	44
3.2.2	Évaluation du courant tunnel	44
3.2.3	Stratégie parallèle	48
3.3	Mailleur adaptatif pour l'imagerie STM	50
3.3.1	Détection de contours	51
3.3.2	Régression quadratique	51
3.3.3	Algorithme de maillage adaptatif	54
3.4	Conclusion	59
CHAPITRE 4	RECONSTRUCTION MASSIVE À L'INTERFACE MOLÉCULE-MÉTAL : TCNE SUR CU(100)	61
4.1	Sommaire	61
4.2	Introduction	61
4.3	Méthodologie	62
4.4	Résultats et discussion	63
4.5	Conclusion	68
CHAPITRE 5	MULTISTABILITÉ ÉLECTRONIQUE À L'INTERFACE MOLÉCULE-MÉTAL : TCNE SUR CU(111)	70
5.1	Sommaire	70
5.2	Introduction	71
5.3	Méthodologie	71
5.4	Résultats et discussion	72
5.5	Conclusion	81
CHAPITRE 6	CONCLUSION	83
6.1	Contributions scientifiques	83
6.2	Retombées scientifiques	85
6.3	Travaux futurs	88
RÉFÉRENCES	90
ANNEXES	106

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 2.1	Affinité électronique et potentiel d'ionisation	28
TABLEAU 3.1	Ajustement des critères de convergence	58

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	Représentation atomique d'un STM	2
FIGURE 2.1	Schéma DBA pour une jonction métal-molécule-métal	8
FIGURE 2.2	Spectres combinées UPS et IPES du PTCDA/Ag, et spectres STS et images STM du PTCDA/Au(111)	12
FIGURE 2.3	Dispositif à jonction cassée	13
FIGURE 2.4	Dispositif d'une jonction MIM	14
FIGURE 2.5	Images STM du CO/Pt(111)	16
FIGURE 2.6	Images STM du <i>lander</i> /Cu(110)	17
FIGURE 2.7	Images STM d'un auto-assemblage de C ₆₀ H ₆₆ /Cu(110)	18
FIGURE 2.8	Images STM d'auto-assemblages supramoléculaires coordonnés	19
FIGURE 2.9	Images STM, images dI/dV et spectres STS du pentacène/Au(111)	21
FIGURE 2.10	DOS et PDOS du pentacène/Cu(100)	22
FIGURE 2.11	Schéma d'une chimisorption d'une molécule sur un métal	23
FIGURE 2.12	Couplage d'orbitales moléculaires et atomiques pour le CO sur un métal	25
FIGURE 2.13	PDOS pour le CO(2×2)/Ni(100)	26
FIGURE 2.14	Schémas du TCNE, TCNQ et F4-TCNQ	27
FIGURE 2.15	Images STM du TCNE/Au(111)	28
FIGURE 2.16	Images STM et spectres STS du TCNE/Ag(100)	29
FIGURE 2.17	Représentation de la HOMO et la LUMO du TCNE en phase gazeuse	30
FIGURE 2.18	Images STM du TCNE/Cu(100)	31
FIGURE 2.19	PDOS et occupation électronique du F4-TCNQ/Cu(111)	32
FIGURE 2.20	OOP du F4-TCNQ/Ag(111)	33
FIGURE 3.1	Schéma du théorème de Hohenberg-Kohn	36
FIGURE 3.2	Schéma de l'approche Kohn-Sham	37

FIGURE 3.3	Images STM du benzène/Pt(111)	43
FIGURE 3.4	Schéma du modèle STM	45
FIGURE 3.5	Schéma de parallélisation maître-esclave	49
FIGURE 3.6	Schémas de détection de contours	52
FIGURE 3.7	Sous-maillage pour la régression quadratique	52
FIGURE 3.8	Diagramme du cycle d'adaptation	55
FIGURE 3.9	Système en entrée et maillage initial	56
FIGURE 3.10	Rendu progressif d'un maillage adapté	59
FIGURE 4.1	Modèles d'adsorption du TCNE/Cu(100)	64
FIGURE 4.2	Images STM du TCNE/Cu(100)	66
FIGURE 4.3	DOS totale et PDOS du TCNE/Cu(100)	68
FIGURE 5.1	Images STM du TCNE/Cu(111) : commutateur moléculaire	73
FIGURE 5.2	Images STM du TCNE/Cu(111) : sites d'adsorption	74
FIGURE 5.3	Relaxation thermique du TCNE- δ à TCNE- β	76
FIGURE 5.4	Spectres STS du TCNE/Cu(111)	78
FIGURE 5.5	Spectres STS simulés : Courant tunnel en deux étapes	78
FIGURE 5.6	PDOS du TCNE/Cu(111)	79
FIGURE 5.7	Structure électronique du TCNE déformé	82
FIGURE A.1	Maillages structurés et non-structurés	107
FIGURE A.2	Diagramme de Voronoï et maillage de Delaunay	107
FIGURE A.3	Critère de Delaunay	108
FIGURE A.4	Insertion d'un point dans un maillage de Delaunay	108
FIGURE A.5	Validation du mailleur adaptatif	110
FIGURE B.1	Algorithme d'adaptation de maillage	111
FIGURE B.2	Algorithme d'analyse et de raffinement d'un maillage	112

FIGURE B.3	Algorithme incrémental d'insertion de points	113
FIGURE C.1	Effet Kondo et modèle d'Anderson	115
FIGURE C.2	Processus d'échange dans l'effet Kondo	116

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A	MAILLAGE DE DELAUNAY ET ADAPTATION	106
ANNEXE B	ALGORITHMES ET PSEUDOCODES	111
ANNEXE C	EFFET KONDO DANS LES DISPOSITIFS MOLÉCULAIRES	114
ANNEXE D	CONTRIBUTIONS ORIGINALES	117

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

2PPE	Spectroscopie de photoémission à deux photons	<i>Two-Photon Photoemission</i>
AFM	Microscopie à force atomique	<i>Atomic Force Microscopy</i>
BSSE	Erreur de superposition de base	<i>Basis Set Superposition Error</i>
dB	Décibel	<i>Decibel</i>
DBA	Donneur–pont–accepteur	<i>Donor–Bridge–Acceptor</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	Densité d'états	<i>Density of States</i>
EHT	Théorie d'Hückel étendue	<i>Extended Hückel Theory</i>
ESQC	Diffusion élastique d'électrons en chimie quantique	<i>Elastic Scattering Quantum Chemistry</i>
F4-TCNQ	2,3,5,6-tétrafluoro-7,7',8,8'-tétracyanoquinodiméthane	<i>2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7',8,8'-Tetracyanoquinodimethane</i>
GGA	Approximation du gradient généralisé	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GIXRD	Diffraction de rayons X à angle rasant	<i>Grazing Incidence X-Ray Diffraction</i>
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HREELS	Spectroscopie à haute résolution de pertes d'énergies	<i>High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
IETS	Spectroscopie par effet tunnel inélastique	<i>Inelastic Tunneling Spectroscopy</i>
IPES	Spectroscopie de photoémission inverse	<i>Inverse Photoemission Spectroscopy</i>
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LDA	Approximation de la densité locale	<i>Local Density Approximation</i>
LDOS	Densité d'états locale	<i>Local Density of States</i>
LEAD	Diffraction d'atomes de faible énergie	<i>Low-Energy Atom Diffraction</i>
LEED	Diffraction d'électrons de faible énergie	<i>Low-Energy Electron Diffraction</i>
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MIGS	États métalliques induits dans le gap	<i>Metal Induced Gap States</i>
MIM	Jonction métal-isolant-métal	<i>Metal-Insulator-Metal Junction</i>
MPI	Interface de communication parallèle	<i>Message Passing Interface</i>
NEGF	Fonctions de Green hors-équilibres	<i>Non-Equilibrium Green's Functions</i>

NEXAFS	Spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil	<i>Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure</i>
OOP	Densité de population de recouvrement d'orbitales	<i>Orbital Overlap Population Density</i>
PDOS	Densité d'états projetée	<i>Projected Density of States</i>
PES	Spectroscopie de photoémission	<i>Photoemission Spectroscopy</i>
PL	Couche principale	<i>Principal Layer</i>
PSNR	Ratio du signal sur bruit	<i>Peak Signal-to-Noise Ratio</i>
PTCDA	Dianhydride pérylène-tétracarboxylique	<i>Perylenetetracarboxylic Acid Dianhydride</i>
RAM	Mémoire à accès direct	<i>Random Access Memory</i>
RMS	Moyenne quadratique	<i>Root Mean Square</i>
SAM	Monocouche auto-assemblée	<i>Self-Assembled Monolayer</i>
SCF	Champ auto-cohérent	<i>Self-Consistent Field</i>
SPM	Microscopie à sonde balayée	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
STM	Microscopie à effet tunnel	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
STS	Spectroscopie par effet tunnel	<i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>
TCNE	Tétracyanoéthylène	<i>Tetracyanoethylene</i>
TCNQ	7,7',8,8'-tétracyanoquinodiméthane	<i>7,7',8,8'-Tetracyanoquinodimethane</i>
TDDFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
TIFF	Format matricielle d'image	<i>Tagged Image File Format</i>
UHV	Vide ultra-poussé	<i>Ultra-High Vacuum</i>
UPS	Spectroscopie de photoémission par rayons ultraviolet	<i>Ultraviolet Photoemission Spectroscopy</i>
XPS	Spectroscopie de photoémission par rayons X	<i>X-Ray Photoemission Spectroscopy</i>

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le microscope à effet tunnel (STM) se présente comme un outil de caractérisation de premier plan en nanoscience,[1, 2] car il permet d’aborder à la fois la structure électronique du système et la géométrie des espèces superficielles. L’existence d’outils numériques qui favorise la compréhension des images STM parfois difficiles à interpréter demeure néanmoins cruciale. Nos connaissances actuelles des théories sur le transport électronique devraient *a priori* nous permettre de générer des images STM de systèmes moléculaires relativement complexes. Pourtant en pratique, la production d’images STM numériques de qualité se limite habituellement à de petits systèmes qui nécessitent beaucoup de ressources informatiques. Heureusement, à travers l’évolution rapide des ordinateurs de calcul en conjonction avec de nouvelles stratégies d’algorithme parallèle, la synthèse d’image STM de systèmes nanoscopiques en temps réel semble de plus en plus réalisable.

1.1 Contexte général

Avec l’évolution accélérée de l’électronique ultracompacte, le besoin de caractériser les matériaux à l’échelle du nanomètre devient crucial. Les microscopes à sonde balayée (SPM) tels que le STM et le microscope à force atomique (AFM) utilisent une pointe très fine pour explorer et visualiser les régions d’une surface à grande densité électronique. Dans certains cas, la résolution optimale de l’image permet même d’identifier la position d’atomes individuels. Le fonctionnement de base du STM [3] tel qu’illustré dans la Figure 1.1 consiste à appliquer une tension entre la pointe ultra fine (quelques atomes) du microscope et la surface métallique ou semi-conductrice, ce qui provoque un faible courant tunnel. L’intensité du courant tunnel I diminue exponentiellement avec la distance z entre la pointe et la surface,

$$I(z) \propto \exp[-2kz] \quad (1.1)$$

où k est le taux de décroissance inverse qui dépend de la hauteur de la barrière de potentiel.

Grâce à l’utilisation d’électroniques de rétroaction ultra sensibles constituées d’éléments piézoélectriques, la pointe du microscope balaye graduellement une surface en mode courant constant ou hauteur constante. L’image ainsi obtenue se compare précisément à la densité d’états des atomes de surface, et indirectement à la topologie de surface. Dans tous les cas, l’ensemble des positions où le courant tunnel est sondé se définit par une grille, et les courants tunnel ou hauteurs obtenues sont ensuite convertis en intensités de pixel.

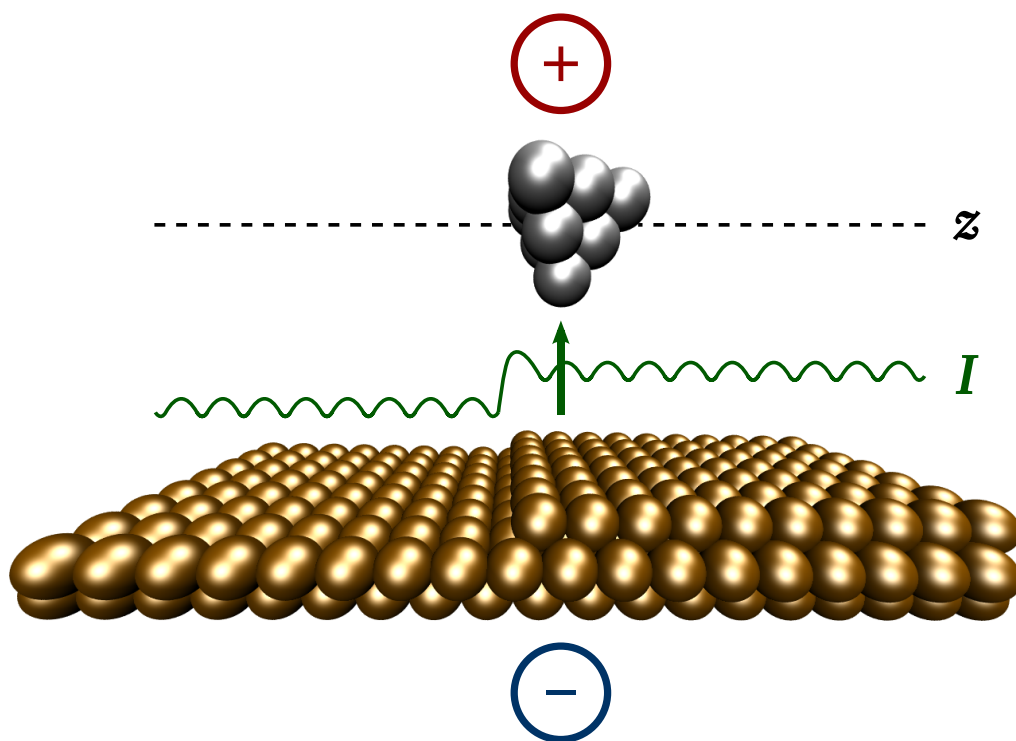


FIGURE 1.1 Représentation atomique d'un microscope STM composé d'une pointe de quelques atomes et une surface métallique auxquelles on applique une différence de potentiel. Afin de générer une image STM en mode hauteur constante, on fixe la pointe à une hauteur z et l'on sonde un domaine de la surface pour mesurer le courant tunnel I en différents points. L'intensité du courant tunnel en un point correspond à un pixel de l'image STM.

Outre l'observation de surfaces à l'échelle moléculaire et atomique, le STM peut être utilisé pour manipuler individuellement des atomes ou des molécules,[4–6] ainsi qu'activer des réactions chimiques.[7, 8] En visualisation, plusieurs efforts ont été investis pour améliorer la manipulation des SPM en immergeant l'expérimentateur dans un environnement virtuel qui relie sa main avec la pointe du microscope.[9] Ceci a permis de manipuler en temps réel la pointe pour rouler, déplacer et plier un nanotube de carbone.[10, 11]

Malgré la liste impressionnante des réalisations expérimentales due à l'utilisation d'un STM, l'interprétation des images STM demeure une tâche difficile sans un support théorique. Conséquemment, la plupart des travaux liés à l'adsorption de molécules complexes sont généralement accompagnés de calculs de structure électronique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou par des simulations STM.[12–14] À ce jour, plusieurs modèles théoriques du STM ont été développés pour simuler et interpréter les images STM.[15] À titre d'exemple, l'adsorption d'une simple molécule de benzène (C_6H_6) sur une surface cristalline de platine (111) dépend fortement du site d'adsorption, et par conséquent l'image STM associée à un site simple (*on-top*), double (*bridge*) ou triple (*hollow*) varie d'un site à l'autre.[16] Ces variations de contrastes STM ont été

confirmées avec un modèle théorique de transport électronique qui reproduit fidèlement les images expérimentales, et dont la nature des contrastes peuvent être associés à des états électroniques précis.[17]

Dans le but de développer des nanodispositifs électroniques, la microscopie STM accompagnée d'un support théorique s'avère une technique de caractérisation idéale pour étudier les propriétés structurales et électroniques de systèmes à l'échelle atomique. L'adsorption de molécules uniques et l'auto-assemblage de molécules organiques sur les surfaces métalliques forment des interfaces molécule-métal qui peuvent à la fois former de simples dispositifs électroniques et être facilement caractérisées par microscopie STM. D'ailleurs, les molécules à fort transfert de charge se présentent comme des candidats prometteurs pour le développement de dispositifs moléculaires. En effet, on s'attend à former d'excellents contacts molécule-électrode avec ces molécules qui ont tendance à s'adsorber fortement sur certaines surfaces métalliques couramment utilisées en électronique. Toutefois, ce type d'adsorption peut engendrer des modifications structurales massives de l'interface molécule-métal qui s'associent à d'importants changements des propriétés électroniques. Une investigation expérimentale et théorique des propriétés électroniques et structurales des interfaces molécule-métal devrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes physiques utiles au développement de dispositifs moléculaires. Cette thèse porte sur le développement d'un STM numérique performant afin d'étudier les propriétés électroniques et structurales d'interfaces molécule-métal à fort transfert de charge.

1.2 Objectifs de la recherche

Un premier objectif de cette thèse est de développer un simulateur STM simple d'utilisation qui puisse générer des images de systèmes complexes en temps réel. Afin d'y arriver, on doit premièrement accélérer le processus limitatif de la simulation, c'est-à-dire le calcul du courant tunnel (ou pixel de l'image). Idéalement, on tente de réaliser un nombre minimal de calculs du courant qui apporte un maximum d'information pertinente à l'image STM. Finalement, on doit intégrer, consolider et optimiser les divers modules développés dans une plate-forme qui soit efficace, robuste et portable.

Un deuxième objectif est d'utiliser le STM à la caractérisation d'interfaces molécule-métal à l'aide d'images STM expérimentales et théoriques supportées par des calculs DFT de structure électronique. Tout d'abord on tente d'élucider les mécanismes à l'origine de la formation en chaîne de molécules de tétracyanoéthylène (TCNE) sur la surface de Cu(100). Par la suite, on investigate la genèse de l'étonnante multistabilité électronique de la même molécule de TCNE, mais adsorbée sur la surface de Cu(111). Dans les deux cas, l'imagerie STM a permis de mettre en évidence cer-

taines caractéristiques physico-chimiques difficilement identifiables avec une simple comparaison entre les calculs DFT et l'expérience.

1.3 Structure de la thèse

Dans cette thèse, nous désirons utiliser l'imagerie STM et les calculs de structure électronique dans l'étude de différentes interfaces molécule-métal à fort transfert de charge faisant intervenir la présence de tétracyanoéthylène (TCNE). Nos calculs théoriques ont été effectués à la suite ou en parallèle d'études expérimentales sur le même système dans les laboratoires de nos collaborateurs.

Le chapitre 2 débute avec un lien direct avec l'expérience en présentant plusieurs techniques de caractérisation structurales et électroniques qui sont complémentaires à nos calculs théoriques. On y décrit, dans un contexte de dispositifs moléculaires, les principales techniques permettant de créer et de caractériser les interfaces molécule-métal. En portant un regard élargi sur ces techniques, nous tentons d'en faire ressortir leurs capacités de mettre en évidence les propriétés électroniques et structurales, ainsi que celles du transport de charge à travers les interfaces. Ces informations sont cruciales à l'interprétation des interactions molécule-métal qui peuvent avoir d'importantes conséquences sur les caractéristiques physiques et électriques des dispositifs finaux. On passe ensuite en revue, deux processus liés à l'interaction moléculaire avec les atomes de surface; la reconstruction et la formation d'assemblages supramoléculaires. Après, on explique l'importance des transferts de charge aux interfaces sur les propriétés électroniques et de leurs impacts sur l'imagerie STM. On termine cette revue bibliographique en présentant différents cas expérimentaux d'interfaces molécule-métal qui ont été une source de motivation des travaux de recherche exposés dans la présente thèse.

Au chapitre 3, nous présentons la méthodologie utilisée et développée pour caractériser les interfaces molécule-métal choisies. Parmi ces approches théoriques, nous présentons tout d'abord les bases de la méthode de calcul de structure électronique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous présentons les éléments théoriques nécessaires à la compréhension de nos résultats, ainsi que différentes explications liées aux détails des calculs comme tels. Nous présentons ensuite le logiciel d'imagerie STM développé au laboratoire de nanostructure de l'École Polytechnique de Montréal. Nous exposons l'approche utilisée pour le calcul du courant tunnel, ainsi que les différents efforts effectués durant la dernière décennie pour accélérer le temps de calcul des images STM de grande qualité. À ce sujet, nous nous attardons particulièrement sur la description d'un module du logiciel que nous avons créé qui accélère le calculs des images STM par une discrétisation adaptative de l'espace. Les résultats de ces derniers travaux sur le mailleur adaptatif furent publiés dans le *Journal of Computational Physics* (article disponible en Annexe D).

Les chapitres 4 et 5 concernent l'étude de l'interaction du TCNE avec les surfaces de Cu(100) et de Cu(111) qui conduisent à des comportements et caractéristiques physico-chimiques totalement différents. Au chapitre 4, nous montrons comment un assemblage de TCNE en chaîne peut déformer massivement la surface du Cu(100), et que ceci soit une conséquence du fort transfert de charge entre la molécule et le métal. Les résultats de ce travail collaboratif furent publiés dans le journal *Physical Review Letters* (article disponible à l'Annexe D). À l'opposé, le chapitre 5 montre que le TCNE n'induit pas de reconstruction massive de la surface Cu(111) mais qu'elle permet l'apparition de l'effet Kondo sur une molécule organique neutre. Dans ce travail fortement collaboratif, nous avons démontré que la charge résiduelle sur le TCNE peut être modulée par l'entremise du STM, et que cette modulation conduit à des images STM du TCNE qui varient avec la charge portée par la molécule. Ces résultats ouvrent la voie à la conception de dispositifs moléculaires pouvant commuter entre différents états stables dont un magnétiquement actif. Nous avons publié ce travail avec nos proches collaborateurs dans le journal *Nano Letters* (article disponible à l'Annexe D).

Pour terminer, le chapitre 6 récapitule les éléments importants et novateurs de notre travail. On souligne les différents retombés scientifiques que nos travaux ont eu sur la communauté, tout en soulignant les aspects technologies du progrès que ces récents travaux apportent.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

Dans cette revue de littérature, nous décrivons tout d’abord le contexte du développement de l’électronique moléculaire afin d’établir les différents aspects fondamentaux qui doivent être maîtrisés afin de concevoir des dispositifs moléculaires. Les interfaces étudiées de façon théorique dans cette thèse ont aussi été conçues et analysées expérimentalement par nos collaborateurs. Il est donc important de présenter les différentes techniques expérimentales qui permettent de caractériser les interfaces molécule-métal. Par la suite, nous donnons quelques exemples d’interactions entre des molécules organiques et un substrat métallique qui engendrent des structures auto-assemblées donnant lieu à d’importantes modifications structurales ou encore faisant intervenir la participation d’adatoms liants. Ensuite, le mécanisme de transfert de charge entre une molécule fortement électrophile et un substrat métallique est décrit en fonction du type d’adsorption. Finalement, nous exposons différents travaux de recherche qui furent une source de motivation pour notre travail théorique.

2.1 Électronique moléculaire

L’électronique moléculaire constitue un domaine qui décrit les dispositifs électroniques à base de molécules dont le fonctionnement est régi par les phénomènes physiques à l’échelle atomique.[18–20] Historiquement, c’est en 1974 que le premier dispositif moléculaire fut proposé dans un travail théorique par Aviram et Ratner.[21] Les dispositifs moléculaires ne se limitent pas à l’utilisation d’une molécule unique et peuvent dans certains cas atteindre une taille macroscopique, par exemple, avec l’usage de couches minces moléculaires. Dans l’ingénierie de nouvelles générations de dispositifs, l’utilisation de molécules présente des avantages tels que la production de composants ultras compacts et des moyens de fabrication simple exploitant l’auto-assemblage. Les principaux thèmes de recherche abordés en électronique moléculaire comportent le transport électronique dans les jonctions moléculaires,[22–24] l’optoélectronique moléculaire[25–27] et les aimants moléculaires.[28–30] En plus des questions portant sur le transport électronique, les chercheurs vont aussi étudier les phénomènes reliés au transfert de charge,[31] aux modifications énergétiques[32, 33] et aux déformations géométriques[34, 35] se produisant aux interfaces molécules-substrat.

Afin de discuter des processus de transport et de transfert de charge en électronique moléculaire, le schéma théorique le plus usuel est celui du donneur–pont–accepteur (DBA).[20] Dans ce schéma, on considère le transfert d’une charge allant d’un donneur vers un accepteur via un pont

moléculaire qui peut être constitué d'une molécule unique,[36–38] d'un fil moléculaire,[39] d'un complexe moléculaire[40, 41] ou d'une couche mince de molécules.[42] Dans un exemple simple d'un système métal-molécule-métal tel que présenté dans la Figure 2.1(a), chaque métal constitue une électrode tandis que le pont est formé par une molécule de mercaptan benzylique bien ancrée à l'une des électrodes par l'atome de soufre. Pour cette jonction, le diagramme des niveaux d'énergie de la Figure 2.1(b) illustre bien quelques points qui sont discutés dans cette thèse. Tout d'abord, le contact de la molécule avec la surface Γ_{surface} élargit les niveaux discrets de la molécule adsorbée en comparaison avec ceux de la molécule isolée. Cet élargissement des niveaux discrets est directement lié à l'accumulation de charge à l'interface. Celle-ci peut être très importante en présence d'une molécule à fort transfert de charge. Ce point est discuté plus en détail à la Section 2.4. Le second contact Γ_{vide} décrit la séparation de vide entre la molécule et l'électrode qui implique que les électrons doivent franchir une barrière de potentiel par effet tunnel pour qu'un courant électrique circule. Lorsqu'on applique une différence de potentiel suffisante entre les deux électrodes, alors un courant, appelé résonant,[43] traverse le dispositif par l'entremise des niveaux discrets de la molécule. Pour une tension appliquée très faible, aucun courant ne passe puisqu'aucun niveau discret de la molécule permettant la conduction se retrouve sous le potentiel chimique d'une des électrodes. La figure 2.1(c) illustre qu'en augmentant la tension, on abaisse les niveaux inoccupés et lorsqu'un niveau se retrouve sous le potentiel chimique d'une électrode, alors cet état moléculaire devient un canal de conduction. En spectroscopie par effet tunnel (STS), les pics du spectre dI/dV découlent du transport résonant et permettent d'identifier les orbitales moléculaires. Parmi les autres mécanismes de transport électronique, le schéma DBA est aussi utilisé pour décrire un processus de transport non résonant à longue portée appelé superéchange que l'on peut, par exemple, observer dans certains dispositifs à fil moléculaire où une charge se déplace directement d'une électrode à l'autre.[44, 45]

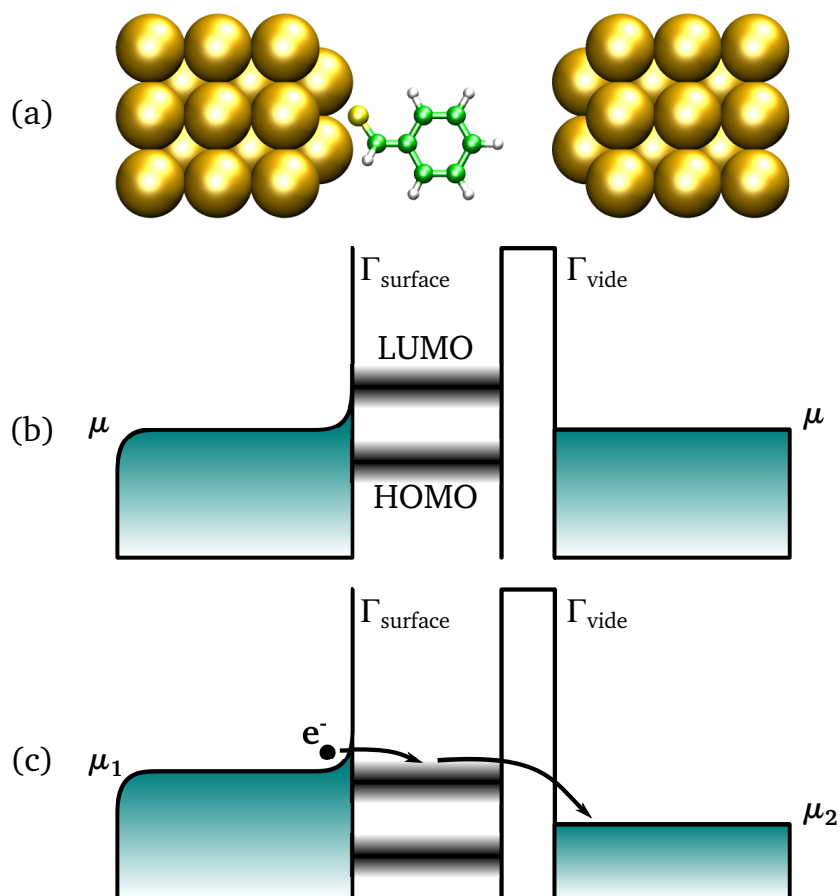


FIGURE 2.1 Le schéma DBA est présenté pour (a) une jonction de type métal-molécule-métal, ainsi que ses diagrammes de niveaux d'énergie (b) à tension nulle (le potentiel chimique de chaque électrode $\mu_1 = \mu_2 = \mu$) et (c) à une tension appliquée ($\mu_1 > \mu_2$). Les niveaux discrets de la molécule sont élargis à cause de son adsorption sur le métal. Au contact molécule-électrode Γ_{surface} , une accumulation de charge à l'interface est présente. Au contact molécule-électrode Γ_{vide} , la molécule est séparée de l'électrode par un mince espace vide qui se traduit dans le schéma par une barrière de potentiel. En présence d'une différence de potentiel, les niveaux discrets de la molécule descendent en énergie et le transport résonant devient possible via la LUMO lorsque celle-ci se retrouve sous μ_1 .

2.2 Caractérisation des interfaces molécule-métal

Dans la perspective de dispositifs moléculaires, une description physique des interfaces molécule-métal doit s'attarder sur quelques points : la géométrie atomique de la jonction, sa structure électronique et le transport de charge s'y déroulant. Cette section présente différentes techniques expérimentales qui permettent de caractériser les interfaces comprenant une seule molécule ou une monocouche auto-assemblée (SAM) de molécules.[46–48] Il est important de bien expliquer ces techniques expérimentales puisque la plupart du temps elle peuvent être directement interprétées par un support théorique, tel que l'imagerie STM de synthèse et les calculs de structure électronique.

Le cas particulier de l'adsorption de molécules à fort transfert de charge est un exemple complexe puisqu'on s'attend possiblement à une déformation massive de l'interface qui peut modifier significativement sa structure électronique et conséquemment affecter le transport de charge à travers l'interface. Ainsi, une caractérisation plus complète permet une description plus précise de l'interface molécule-métal en identifiant les relations entre la structure géométrique et les propriétés électroniques.

2.2.1 Propriétés structurales

L'adsorption de molécules sur une surface métallique peut impliquer un ensemble de processus physiques tels que la diffusion de molécules, l'assemblage de celles-ci et la reconfiguration locale de l'interface pour accommoder ces molécules.[49, 50] Cette section présente des outils qui permettent d'imager les interfaces avec une résolution atomique et d'informer sur les propriétés géométriques moyennes des systèmes moléculaires.

Microscopies à sonde balayée

Parmi les différentes techniques de SPM, le STM a permis d'étudier les configurations géométriques des interfaces molécule-métal d'une multitude de SAM avec une précision atomique.[34, 35] Malgré la haute précision du STM, l'interprétation des images obtenues doit tout de même se faire avec précaution puisque les images reflètent les propriétés électroniques de l'espèce sondée plutôt que de sa structure géométrique réelle. La technique STM impose également un champ électrique à la jonction tunnel qui peut modifier les propriétés structurales de l'interface. Une alternative au STM est le microscope à force atomique (AFM) qui produit des images en fonction des forces électrostatiques ressenties par la pointe du microscope sans qu'un courant ne soit mesuré et dont l'image générée est directement liée à la structure atomique de l'interface.[51] À titre d'exemple,

la résolution atomique a récemment été obtenue pour une molécule de pentacène adsorbée en ajoutant une molécule de CO en terminaison de la pointe de l'AFM.[52]

Techniques de diffraction

En analysant les clichés de diffraction, une vue d'ensemble des propriétés structurales des SAM peut être obtenue à l'aide de diffraction d'électrons, d'atomes ou de rayons X. Ces différentes techniques de diffraction sont non destructives et apparaissent idéales pour étudier les SAM. La technique de diffraction d'électron à basse énergie (LEED) informe sur les propriétés bidimensionnelles des SAM telles que l'ordre et l'orientation des molécules par rapport à la surface.[53] Des résultats similaires peuvent être obtenus à l'aide de la technique de diffraction de rayons X à angle rasant (GIXRD).[54, 55]. Finalement, la technique de diffraction d'atomes à basse énergie (LEAD) qui s'avère très sensible aux surfaces est une alternative aux deux autres techniques.[56]

2.2.2 Propriétés électroniques

Différentes techniques expérimentales permettent de sonder les états électroniques des molécules aux interfaces, de détecter le couplage des états moléculaires avec ceux du métal, et de déterminer l'alignement des bandes de l'interface molécule-métal. Ces techniques spectroscopiques permettent d'identifier les énergies des états occupés et inoccupés des adsorbats.

Spectroscopies de photoémission

Afin d'étudier les propriétés électroniques des interfaces molécule-métal, quelques techniques expérimentales d'analyse de surface comme la spectroscopie de photoémission (PES) s'avèrent utiles pour étudier les énergies de liaison des électrons du système.[57] Conceptuellement, la PES se base sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire que lorsque l'on excite un matériau avec une source de photons, des électrons moins énergétiques que ceux de la source peuvent être éjectés du solide. Ces photoélectrons sont ensuite collectés et leur énergie cinétique est mesurée, puis comparée à leur état d'origine dans le matériau seul. Dans le cas du PES dont la source de photons sont des rayons ultraviolets (UPS),[57] la technique permet d'identifier les orbitales frontières occupées telles que la HOMO des molécules adsorbées. Pour une source de rayons X (XPS),[57] ce sont plutôt les niveaux de cœur qui sont sondés. La PES en mode inverse (IPES),[58, 59] comme son nom le suggère, consiste plutôt à focaliser un faisceau d'électrons sur le matériau et collecter les photons émis pour identifier les orbitales frontières inoccupées telles que la LUMO. En combinant les mesures UPS et IPES, on peut ainsi déterminer le gap HOMO-LUMO à l'interface. Malheureusement, ces techniques ne semblent pas adéquates pour évaluer le gap optique, c'est-à-dire le gap

HOMO-LUMO auquel on soustrait l'énergie de liaison d'un exciton intramoléculaire. La PES à deux photons (2PPE) est une autre technique de spectroscopie qui consiste à effectuer deux excitations successives.[60] Contrairement aux autres PES, la 2PPE permet d'évaluer le gap HOMO-LUMO et le gap optique dépendamment si la première excitation est inter- ou intramoléculaire respectivement. Une première expérience permet de déterminer la HOMO avec la 2PPE grâce à un montage similaire à l'UPS. Une deuxième expérience tire profit de l'excitation successive, c'est-à-dire que l'on excite à l'aide d'un premier photon un électron du substrat vers la LUMO et ensuite un second photon ionise cet électron. Avec l'énergie des électrons émis à chaque étape, on obtient assez d'information pour déterminer le gap HOMO-LUMO ou le gap optique.[61, 62] Finalement, la 2PPE peut aussi être résolue en temps afin d'étudier la cinétique du transfert de charge à l'interface métal-molécule.[62]

Spectroscopies par absorption

Pour investiguer la structure électronique des molécules sur une surface, la spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil (NEXAFS) peut permettre d'accéder à la nature, la longueur et l'orientation d'un lien chimique d'une molécule ainsi que d'identifier les orbitales à l'origine de la liaison.[63] Dans le cas d'assemblages moléculaires, la NEXAFS permet d'identifier le rôle des orbitales inoccupées dans les liaisons intermoléculaires ou à l'interface.[64] À noter que la NEXAFS permet de sonder les états inoccupés du système avec plus de précision et de sensibilité que les mesures IPES.[65] Le principe de base de la NEXAFS consiste à diriger des rayons X vers une surface afin d'exciter par effet photoélectrique un électron de cœur vers un état inoccupé. Le trou ainsi créé est au sein des électrons de cœur ensuite rempli soit par effet Auger (capture d'un électron accompagnée d'une émission d'un autre électron), soit par la capture d'un électron de plus haute énergie suivie d'une émission d'un photon par fluorescence. Expérimentalement, les détecteurs captent les électrons émis par effet Auger ou les photons émis par fluorescence aux fins d'analyse des propriétés électroniques de l'échantillon.

Spectroscopies par effet tunnel

La STS se distingue des techniques spectroscopiques PES et NEXAFS par sa capacité à mesurer la LDOS à un point spécifique dans l'espace contrairement aux autres techniques qui mesurent en moyenne des spectres sur un grand ensemble de molécules.[66–68] Les spectres STS peuvent ainsi facilement informer sur le gap HOMO-LUMO d'une interface molécule-métal en prenant la différence d'énergie entre les premiers pics se trouvant de part et d'autre du niveau de Fermi. Un excellent accord entre les données STS et la combinaison d'expériences UPS et IPES est obtenu pour une interface comprenant une couche mince (1 à 3 couches) de dianhydride pérylène-tétracarboxyli-

que (PTCDA) adsorbée sur un métal (voir la Figure 2.2).[66] Toutefois, la validité des spectres STS sont souvent remis en question en raison encore une fois de l'important champ électrique qui est ressenti à la jonction tunnel lorsque de fortes tensions sont appliquées. La difficulté soulevée est de déterminer une bonne description de l'impact du champ électrique sur les déplacements en énergie des orbitales moléculaires, la valeur du gap HOMO-LUMO,[69] et les modifications structurales de la molécule.[70]

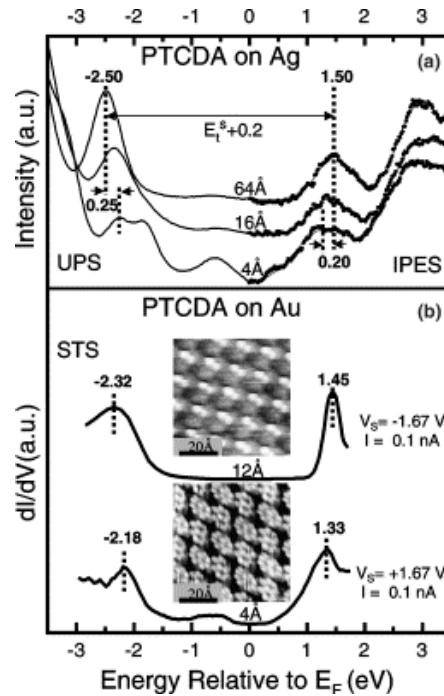


FIGURE 2.2 (a) Spectres combinés des expériences UPS et IPES pour 1 à 3 couches (du bas vers le haut) de PTCDA sur le Ag. (b) Spectres STS et images STM d'une monocouche (courbe du bas) et d'une multicouche (courbe du haut) de PTCDA sur le Au(111). (*Reprinted from Ref. 66, Copyright 2011, with permission from Elsevier*)

2.2.3 Transport de charge à l'interface molécule-métal

Afin de réaliser des études expérimentales du transport dans un dispositif moléculaire, il faut tout d'abord développer une approche rigoureuse pour étudier les propriétés d'une molécule unique ou d'une SAM coincée entre deux électrodes.

Jonction cassée

Une première façon est de créer une jonction cassée (*break junction*) qui consiste en un fil métallique étroit qui est brisé de manière mécanique[37] à l'aide d'éléments piézoélectriques ou de manière

électrique[71] en y faisant circuler un fort courant. Le bris contrôlé du fil métallique crée une séparation qui peut accueillir une seule molécule ou un complexe moléculaire. Habituellement, les étapes de fabrication d'une jonction cassée telle que présentée dans la Figure 2.3(a) consistent à déposer un fil métallique sur un substrat, ensuite de verser une solution contenant des molécules qui viennent adhérer aux parois du fil. Par la suite, selon une approche mécanique, une flexion est soigneusement appliquée sur le substrat afin d'étirer le fil jusqu'à sa rupture. Ainsi, deux contacts sont créés où d'autres molécules en solution viennent adhérer aux nouvelles parois. Une fois que la solution est évaporée, la pression appliquée par l'actionneur piézoélectrique est délicatement relâchée afin de rapprocher les deux contacts jusqu'à ce que des mesures de conductance soient possibles. Dans le cas de la molécule de benzène-1,4-dithiol comprise entre deux électrodes d'or,[37] les mesures des propriétés I-V ont été vérifiées théoriquement par l'évaluation de la conductance avec des approches *ab initio* de structure électronique sur un modèle atomique semblable à celui présenté dans la Figure 2.3(b).[72]

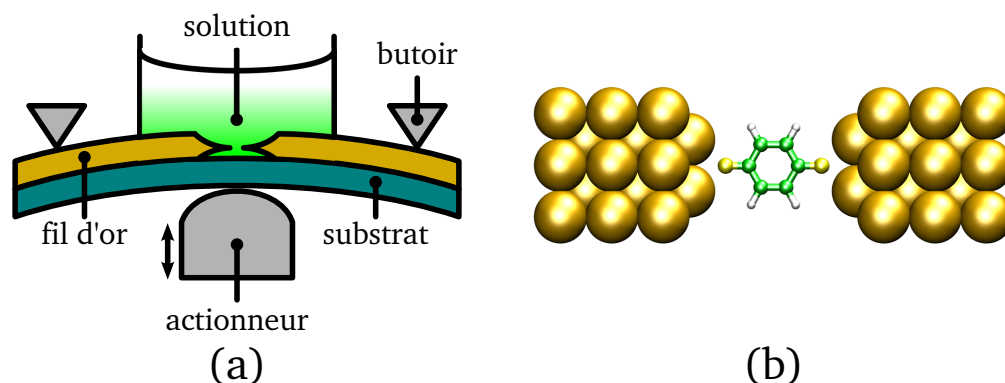


FIGURE 2.3 (a) Schéma qui représente un dispositif à jonction cassée. Un mince fil en or est déposé sur un substrat. À l'aide d'un actionneur piézoélectrique, une pression est appliquée sous le substrat pour le fléchir de manière contrôlée jusqu'à la rupture du fil. Un mince tube en verre contenant des molécules en solution est déposé au-dessus de la jonction pour que des molécules viennent adhérer aux parois du fil. (b) Modèle atomique d'une molécule benzène-1,4-dithiol comprise entre deux électrodes en or.

Jonction métal-isolant-métal

Les jonctions métal-isolant-métal (MIM) ont été développées afin d'étudier les propriétés de transport dans une SAM. Le concept de base des MIM consiste à mettre une SAM en sandwich entre deux électrodes métalliques ou semi-conductrices.[73] D'un point de vue de fabrication du dispositif, la difficulté est dans l'ajout d'une seconde électrode au-dessus de la SAM. La procédure habituellement préconisée passe par l'évaporation d'un métal pouvant endommager la SAM. Afin de minimiser les risques de court-circuit dû aux dommages créés par l'évaporation, on peut aussi déposer simplement une goutte de mercure sur la SAM pour former la seconde électrode.[74] Plus

récemment, un dispositif MIM tel que présenté dans la Figure 2.4 à été développé pour réduire les irrégularités dues à l'évaporation de la seconde électrode d'or en introduisant une intercouche conductrice de polymères entre la SAM de molécules d'alcane dithiol et l'électrode d'or.[75] De plus, cette technique permet de créer des MIM de grande surface (diamètre allant jusqu'à $100\text{ }\mu\text{m}$) en formant une SAM au fond d'un pore lithographié dans une photorésine non-conductrice.

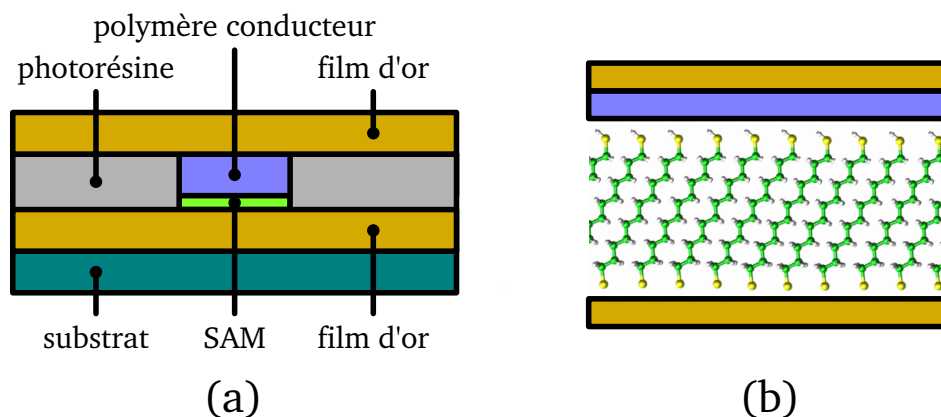


FIGURE 2.4 (a) Schéma qui représente un dispositif MIM. L'électrode en or est évaporée sur le substrat. Un pore lithographié dans une photorésine sert de récipient à la solution d'alcane dithiol qui permet la formation d'une SAM sur le film d'or. Une intercouche conductrice de polymères est ensuite introduite dans le pore au-dessus de la SAM avant qu'une seconde électrode soit déposée. (b) Représentation d'une SAM de molécules d'alcane dithiol comprise entre deux électrodes.

Jonction à l'aide d'un microscope à sonde balayée

Certains SPM permettent de compléter un dispositif moléculaire en déposant la sonde comme contact sur une molécule adsorbée sur une surface métallique. Le STM est un outil idéal pour concevoir et étudier ce type de dispositif ; (1) il permet de localiser une molécule isolée et adsorbée sur une surface métallique, et (2) on peut ensuite positionner la pointe du STM au-dessus de la molécule pour former le dernier contact. C'est en faisant varier la tension du STM et en mesurant le courant qui passe au travers la molécule que l'on peut finalement étudier les propriétés de transport dans une molécule ou une SAM.[76–80] Parmi les autres SPM, l'AFM permet aussi de caractériser le transport dans un système organique dans la mesure où la pointe AFM est recouverte d'un revêtement métallique.[81–83]

La nature chimique des adsorbats a un impact sur le transport électronique à la jonction tunnel, et conséquemment sur l'image STM. Par exemple, un adatome de soufre et un d'oxygène sur une surface métallique de platine peuvent donner respectivement un contraste STM en forme de protrusion et de dépression.[84] Dans le cas simple de l'adsorption d'une molécule de CO sur une surface de Pt(111), les images STM sur la Figure 2.5(a) présentent deux contrastes très différents :

une protrusion intense et une protrusion de plus faible intensité entourée d'une dépression.[85] Étant donné qu'il est difficile d'obtenir expérimentalement les détails de la surface métallique sans que la pointe STM ne déplace le CO adsorbé, la simulation STM devient alors un moyen efficace pour identifier les sites d'adsorption de type simple (*on-top*) et double (*bridge*) en associant les images expérimentales à celles théoriques telles que présentées dans les Figures 2.5(a) et (b).[86] Le modèle atomique utilisé pour produire ces images de synthèse est semblable à celui présenté dans la Figure 2.5(c). La différence entre les deux contrastes STM du CO sur Pt(111) peut s'expliquer théoriquement en décomposant le signal tunnel en deux contributions : « via-la-surface » et « via-la-molécule » (voir la Figure 2.5(d)). La contribution « via-la-surface » correspondant à l'interaction pointe-surface et est sensiblement la même pour chaque site d'adsorption. On remarque toutefois dans cette contribution qu'une dépression se produit à proximité du CO. Ceci s'explique par la chimisorption du CO qui par transfert de charge vers la molécule pousse les états de surface du voisinage vers de plus basses énergies, c'est-à-dire que ces états se retrouvent plus fortement liés et ne peuvent plus contribuer aussi facilement au transport électronique à la jonction tunnel. La seconde contribution « via-la-molécule » est le résultat de l'interaction pointe-molécule qui varie en fonction du site d'adsorption. En effet, le CO se retrouve légèrement plus enfoncé par rapport à la surface pour un site double que pour un site simple. Cette différence suffit pour obtenir une contribution « via-la-molécule » plus intense pour le site simple. Finalement, on additionne les deux contributions pour retrouver le signal total qui mène à l'image STM. Dans le cas du CO sur un site simple, la contribution « via-la-molécule » compense la dépression associée à la contribution « via-la-surface » menant ainsi à une image STM sans dépression. Tandis que pour le CO sur un site double, la contribution « via-la-molécule » est insuffisante pour combler au complet la dépression.

2.3 Auto-assemblages sur les surfaces métalliques monocristallines

Les interactions molécule-métal peuvent parfois influencer l'auto-assemblage moléculaire sur une surface métallique.[49, 50] En un premier temps, de fortes modifications structurales de la surface métallique peuvent être observées pour permettre d'accommoder les molécules adsorbées. Parmi ces modifications, on note l'extraction d'atomes métalliques de la surface, la formation de nanostructures organométalliques à partir d'adatoms métalliques mobiles, et également un facettage de la surface métallique sous une SAM. En un second temps, on constate la formation d'auto-assemblages supramoléculaires tirant profit de la présence et de la mobilité d'adatoms métalliques qui peuvent permettre de relier les molécules adsorbées entre elles.

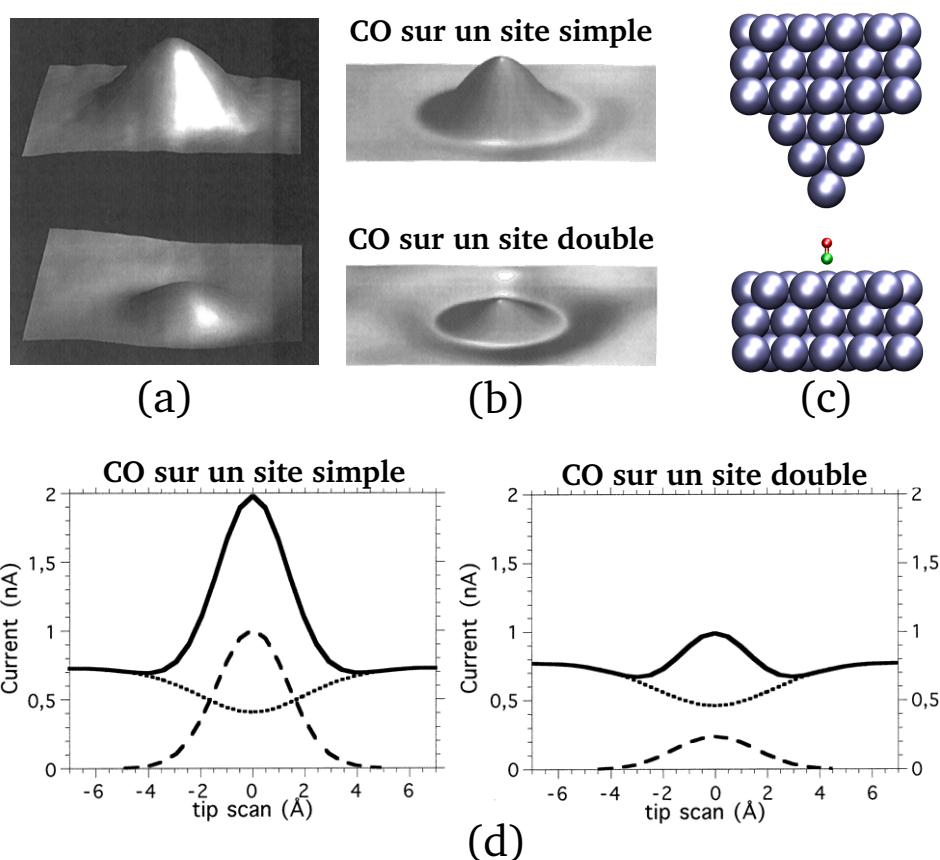


FIGURE 2.5 (a) Images STM du CO sur Pt(111) obtenues expérimentalement. (*From Ref. 85. Reprinted with permission from AAAS.*) (b) Les images STM de synthèse permettent d'associer les contrastes à un site d'adsorption simple ou double. (c) Modèle atomique de la jonction STM utilisée pour produire des images de synthèse. (d) Les courbes de profil des images théoriques (trait plein) ainsi que les contributions au signal tunnel « via-la-molécule » (tireté) et « via-la-surface » (pointillé). (*Reprinted from Ref. 86, Copyright 2011, with permission from Elsevier*)

2.3.1 Reconstruction des interfaces molécule-métal

Sur des surfaces métalliques comme celle de cuivre et dans certaines conditions de température, on peut observer des adatomes métalliques diffuser en bordure des marches monoatomiques et refaçonner la surface. Cette propriété est à l'origine d'une reconstruction structurale locale de surface à l'aide d'une molécule unique adsorbée. À titre d'exemple, la Figure 2.6 présente une large molécule de $C_{90}H_{98}$ aussi appelée *lander* qui s'ancre au pied d'une marche atomique d'une surface de Cu(110) et capture des adatomes mobiles de Cu sous la molécule. En retirant la molécule à l'aide d'une pointe de STM, on découvre une nanostructure de cuivre de taille moléculaire pouvant servir d'électrode.[87] La taille de ces nanoélectrodes peut être ajustée en synthétisant des molécules similaires, mais de tailles différentes comme le $C_{108}H_{104}$. [88]

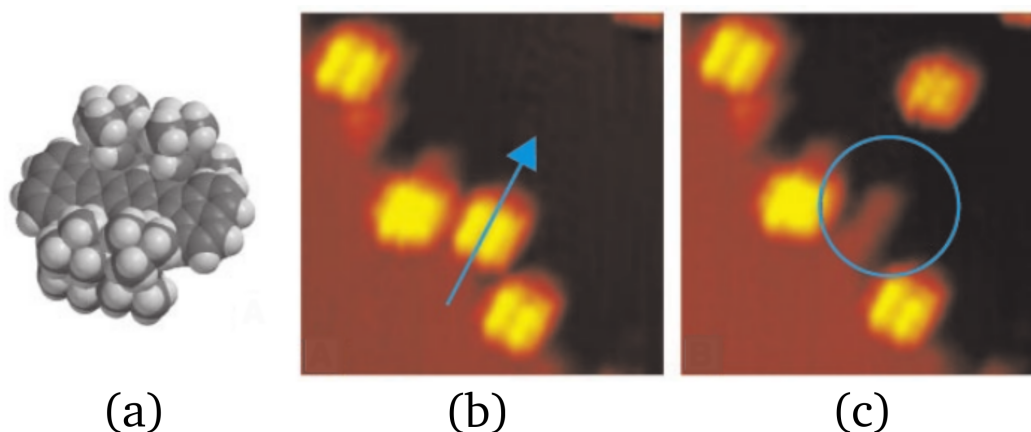


FIGURE 2.6 (a) Représentation atomique du *lander*. Images STM de *lander* sur Cu(110) ancrés à une paroi d’une marche monoatomique (b) avant le retrait de la molécule identifiée par une flèche et (c) après le retrait de la molécule dévoilant la nanoélectrode encerclée. (*From Ref. 87. Reprinted with permission from AAAS.*)

Une autre forme de reconstruction fait intervenir la présence d’une SAM. Les auto-assemblages moléculaires sont guidés par une compétition subtile entre les interactions intermoléculaires et celles entre les molécules et la surface. La déformation des couches atomiques supérieures d’une surface métallique s’avère une bonne indication de la force d’interaction molécule-surface. À titre d’exemple, on peut constater à partir des images STM de la Figure 2.7 que le retrait d’un auto-assemblage d’une large molécule de hexa-tert-butyl-décacyclène ($C_{60}H_{66}$) sur le Cu(110) dévoile des tranchées où plusieurs atomes de Cu ont été expulsés pour accommoder la molécule et favoriser l’assemblage.[89] La formation de telles tranchées peut être attribuée à une combinaison de deux processus. D’une part, la surface peut se déformer par un effet stérique afin d’optimiser la surface de réaction avec la molécule. D’autre part, l’apparition d’une tranchée peut rendre la surface beaucoup plus réactive et ainsi augmenter la force d’interaction molécule-surface. Finalement, plusieurs métaux présentent une importante reconstruction ou facettage des premières couches atomiques d’une surface lorsqu’on y dépose une monocouche de C_{60} . [90–92]

2.3.2 Auto-assemblages supramoléculaires coordonnés

Par auto-assemblages supramoléculaires coordonnés,[93–95] on définit dans le contexte de cette thèse une structure moléculaire planaire et ordonnée dont chaque molécule est reliée à une autre via un ou plusieurs adatoms métalliques.[96] Même si ces assemblages sont bien structurés, ils ne respectent pas nécessairement les symétries de la surface, ni ne sont obligatoirement commensurés avec la surface.[97] La Figure 2.8 montre les images STM de quelques types d’auto-assemblages supramoléculaires, on retrouve des filets bidimensionnels de taille ajustable[98] et des chaînes unidimensionnelles.[99] Ces structures supramoléculaires ajustables proposent un nouvel outil pour

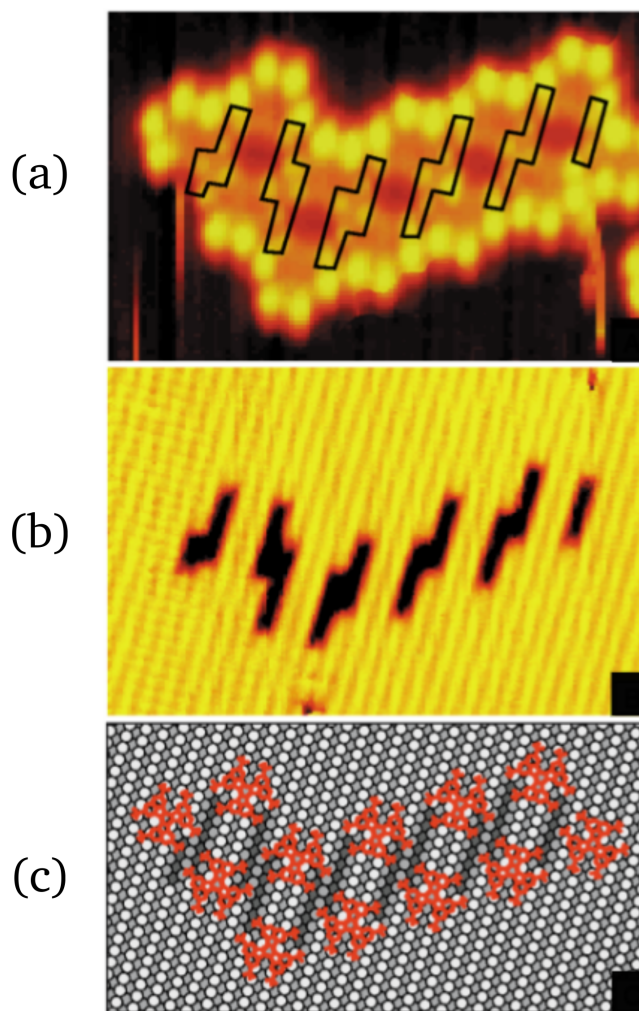


FIGURE 2.7 (a) Images STM de l'auto-assemblage de $C_{60}H_{66}$ sur une surface de Cu(110). (b) Images STM de la surface après le retrait des molécules et identification des tranchées causées par la forte interaction molécule-surface. (c) Représentation atomique de la surface imagée.[89]

l'ingénierie des surfaces, comme le démontre ces filets moléculaires qui servent d'hôtes en accueillant diverses molécules entre leurs mailles et qui permettent un nouveau motif d'adsorption pour les molécules invitées.[100, 101]

Pour créer des auto-assemblages supramoléculaires coordonnés, il faut contrôler le ratio de molécules adsorbées et d'adatoms métalliques. Ce ratio peut être ajusté de différentes façons, mais on contrôle habituellement la concentration d'adatoms métalliques. Une première façon consiste à introduire des adatoms extérieurs à l'échantillon tel que par une technique d'évaporation où la concentration d'adatoms métalliques est déterminée par la température du substrat.[98] Une autre façon consiste aussi à fixer la température du substrat pour contrôler la concentration d'adatoms métalliques, mais cette fois-ci c'est dans le but de les extraire directement à partir de la surface métallique de l'échantillon. Par exemple, dans le cas d'une surface de Au(111), les adatoms

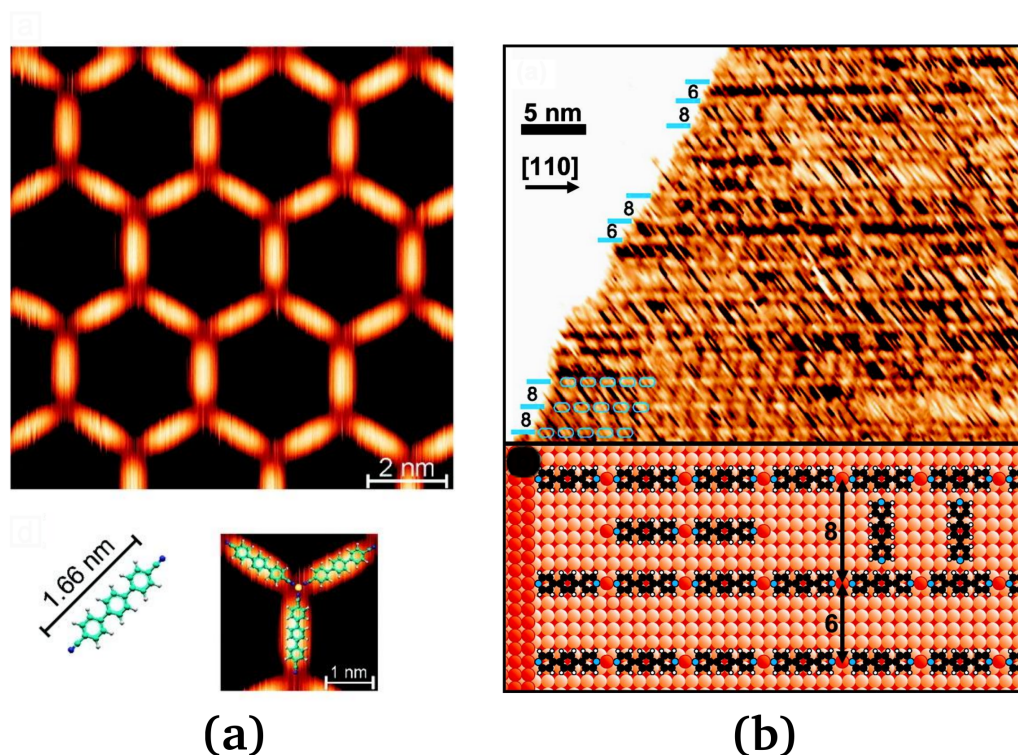


FIGURE 2.8 (a) Image STM d'un nanofilet composé de molécules de polyphényldicarbonitrile et liées entre eux par des adatoms de Co sur une surface de Ag(111). Ces nanofilets ont des mailles de grandeur ajustable en fonction de la longueur de la molécule. (*Reprinted with permission from Ref. 98. Copyright 2011 American Chemical Society.*) (b) Image STM de chaînes unidimensionnelles composées de molécules de 1,4-bis(4-pyridyl)benzène et liées par des adatoms de Cu sur une surface de Cu(100). (*Reprinted with permission from Ref. 99. Copyright 2011 American Chemical Society.*)

nécessaires à un auto-assemblage supramoléculaire coordonné semblent provenir directement de la surface reconstruite en forme de zig-zag.[102] Pour le cas des auto-assemblages sur des surfaces de cuivre, les adatoms proviennent plutôt de la périphérie des marches atomiques lorsque de hautes températures sont atteintes.[103] Le rôle de l'adatome métallique est de lier les molécules entre elles, et cette interaction molécule-métal peut être décrite à l'aide d'un mécanisme de transfert de charge par donation et rétrodonation semblable à celui expliqué dans la Section 2.4.2.[104]

2.4 Transfert de charge à l'interface molécule-surface

L'étude fondamentale des interfaces molécule-métal est d'un grand intérêt dans le domaine de l'électronique moléculaire puisqu'elle permet de mieux comprendre les phénomènes physiques tels que l'injection et le transport de charge qui sont nécessaires à la réalisation de cette nouvelle génération de dispositifs électroniques. Pour ces interfaces, le type d'adsorption de la molécule

et l'ampleur du transfert de charge influencent les propriétés de transport dans ces dispositifs. Généralement, on classe le type d'adsorption en deux catégories : la physisorption correspond à des interactions faibles (énergies d'adsorption inférieures à 1 eV) qui mettent en jeu des forces électrostatiques de type de van der Waals, et la chimisorption est quant à elle associée à de plus fortes interactions (supérieures à 1 eV) qui impliquent des liaisons covalentes ou ioniques à l'interface.[57] À noter que ces définitions ne sont pas absolues et certaines molécules adsorbées peuvent se retrouver dans une zone grise, c'est-à-dire avec des énergies d'adsorption à cheval entre les deux plages d'énergie mentionnées. La qualité du contact entre la molécule et l'électrode favorise énormément le flot électronique au travers du dispositif moléculaire. En ce sens, une molécule chimisorbée forme un meilleur contact avec l'électrode qu'une molécule physisorbée.[105] Au moment de l'adsorption, un échange d'électrons entre la molécule et la surface se produit. La description de ce transfert de charge ressemble *a priori* à la théorie des barrières Schottky dans les jonctions semiconducteur-métal.[106] En présence de chimisorption, cette description s'apparente plutôt à un mélange important et complexe d'orbitales à l'interface qui sont impliquées dans la donation et la rétrodonation de charges à la jonction molécule-métal.[107, 108]

2.4.1 Transfert de charge lors d'une physisorption

Le cas des interactions faibles, c'est-à-dire lorsque les molécules sont physisorbées, est peut-être plus facile à traiter puisqu'il ressemble au cas de la jonction semiconducteur-métal. En ce sens, on remarque qu'un alignement des niveaux d'énergie de la molécule au contact avec le métal s'accompagne d'un transfert de charge et donc d'un dipôle électrique à l'interface. Par contre, la théorie de la barrière Schottky pour des jonctions parfaites ne s'applique pas totalement aux interfaces molécule-métal puisqu'expérimentalement on observe l'apparition de nouveaux états à l'interface qui mène à un *pinning* du niveau de Fermi du métal.[109–111] En effet, il a été montré que la proximité au métal provoque l'élargissement des états discrets de la densité d'états (DOS) d'une molécule isolée. Cet élargissement de pics induit des états d'origine métallique dans tout le gap HOMO-LUMO (MIGS) qui contribuent au *pinning* du niveau de Fermi du métal par rapport au niveau de charge neutre de la molécule. À noter que dans le cas des monocouches de molécules organiques, la présence des molécules voisines provoque aussi un effet d'élargissement des pics de densité d'états, mais de moindre importance, et qui n'ajoute pas nécessairement d'états dans tout le gap HOMO-LUMO de la molécule.[112]

L'un des exemples parmi les plus communs de physisorption est l'adsorption de molécules aromatiques telles que le benzène (C_6H_6) et le pentacène ($C_{22}H_{14}$) sur une surface métallique. Pour le cas de la physisorption du pentacène sur une surface de Au(111), une étude à la fois expérimentale et théorique s'attarde sur l'interprétation des images STM et des images dI/dV à l'aide de calculs de transport de charge.[113] La Figure 2.9(a) qui présente le spectre STS de ce système permet

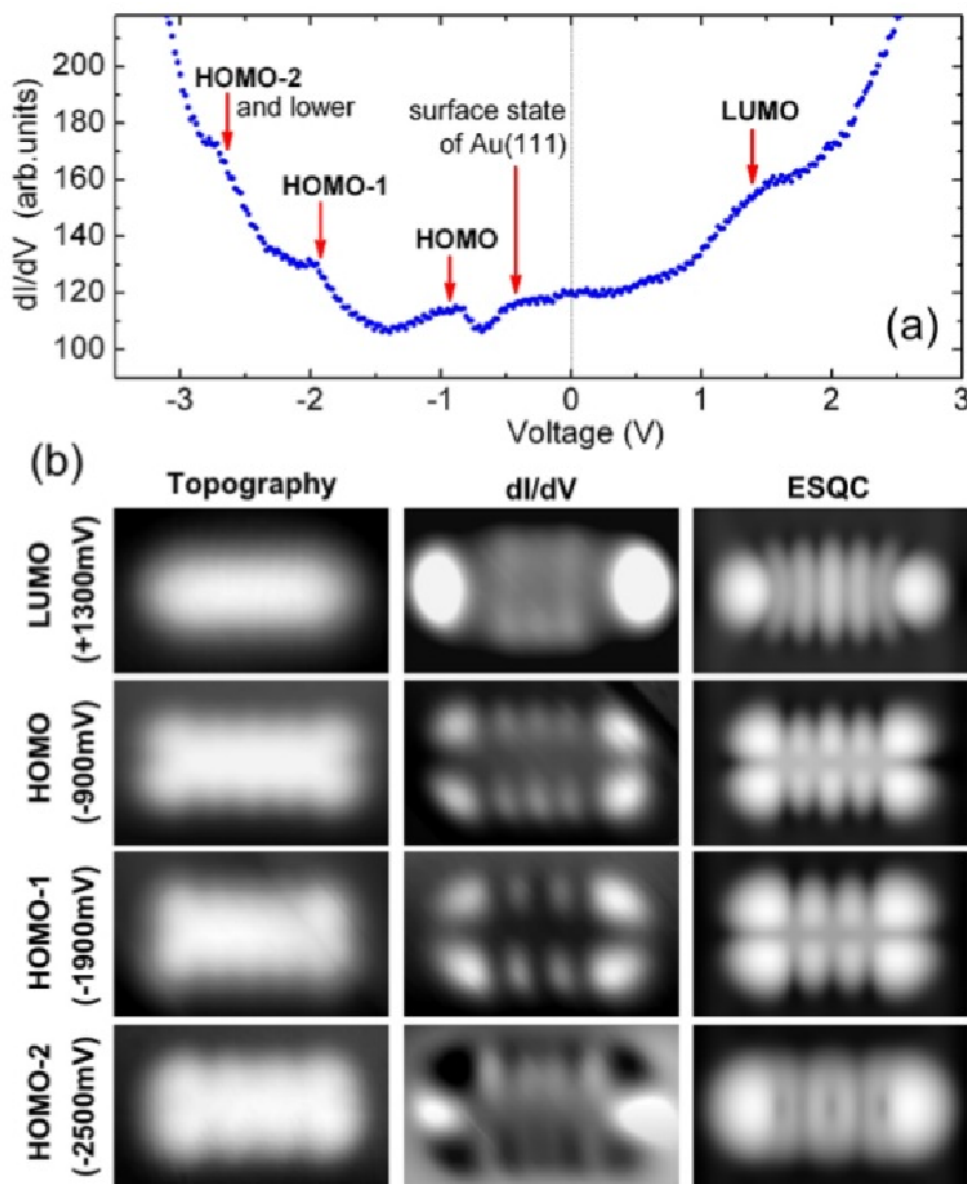


FIGURE 2.9 Adsorption d'une molécule de pentacène sur une surface de Au(111). (a) Spectre STS où les flèches correspondent l'identification des pics de résonance avec la nature des orbitales du pentacène isolé. (b) Images STM accompagnées des images dI/dV expérimentales et théoriques. (From Ref. 113. Copyright 2011 by The American Physical Society.)

d'illustrer le concept de MIGS. En effet, on observe des pics évasés que l'on peut associer aux orbitales moléculaires du pentacène, mais on note aussi l'apparition d'états dans le gap HOMO-LUMO qui proviennent en partie de la surface métallique. Dans la Figure 2.9(b), les images dI/dV permettent d'illustrer les orbitales moléculaires et d'identifier leur nature. Même si l'identification de la LUMO, de la HOMO et de la HOMO-1 est évidente, l'image théorique de la HOMO-2 ne concorde pas avec l'expérience. Dans ce dernier cas, on retrouve le résultat expérimental seulement après que l'on soustrait à l'image théorique la contribution du transport non-résonant provenat

de la HOMO et de la HOMO-1. L'adsorption du pentacène est souvent associée à l'archétype de la physisorption, mais il arrive que dans certains cas cette adsorption se rapproche plutôt de la chimisorption. Pour le cas du pentacène adsorbé sur une surface de Cu(100), une autre étude expérimentale et théorique combine des mesures PES avec des calculs de structure électronique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour investiguer sur l'origine de cette adsorption.[114] La Figure 2.10 présente la DOS de ce système ainsi que les PDOS sur les orbitales moléculaires du pentacène. Ces PDOS montrent que la HOMO, la LUMO et la LUMO+1 du pentacène s'étalent largement sur toute la plage d'énergie sondée illustrant ainsi la forte hybridation des orbitales moléculaires avec les états du métal. D'ailleurs, on constate que la LUMO du pentacène se retrouve principalement sous le niveau de Fermi suggérant un transfert de charge du métal vers la molécule.

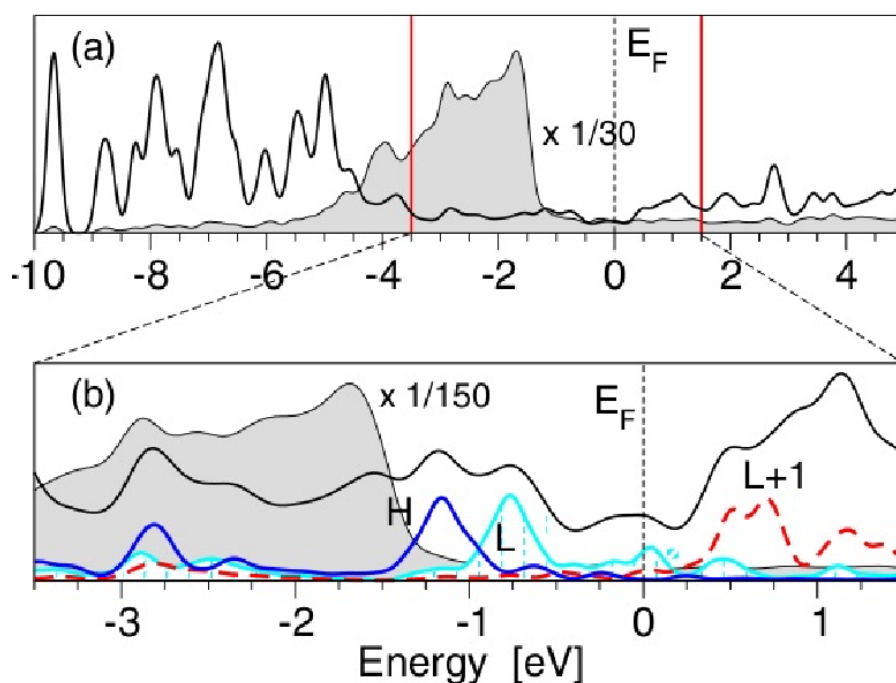


FIGURE 2.10 Adsorption d'une molécule de pentacène sur une surface de Cu(100). (a) DOS totale (courbe ombragée en gris) et PDOS de la molécule de pentacène (courbe pleine en noir). (b) PDOS de la HOMO (courbe pleine en bleu), PDOS de la LUMO (courbe pleine en cyan) et PDOS de la LUMO+1 (courbe tiretée en rouge). Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. (From Ref. 114. Copyright 2011 by The American Physical Society.)

2.4.2 Transfert de charge lors d'une chimisorption

Dans la Section 2.2.3, on interprète les dépressions observées dans les images STM du CO adsorbé sur le platine à l'aide d'un transfert de charge dû à une chimisorption. La notion de transfert de charge est généralement plus complexe lorsque les molécules sont chimisorbées. Conceptuellement, on traite la chimisorption à l'aide d'une hybridation entre les orbitales moléculaires et les orbitales atomiques de la surface métallique. La Figure 2.11 illustre un tel couplage molécule-surface où l'hybridation forme des états liants et antiliants. Cette figure présente aussi la densité de population des orbitales de recouvrement (OOP) qui prennent une valeur positive à une énergie donnée lorsque la combinaison d'un état moléculaire avec un état métallique est liante, sinon elle est négative pour une combinaison antiliante. Le nœud dans la OOP permet d'identifier la position en énergie de l'orbitale moléculaire. L'intégration de la OOP en énergie donne la DOS résultant de cette interaction telle que présentée dans la Figure 2.11. Afin d'expliquer plus en détail cette chimisorption, on poursuit avec la présentation d'une étude théorique qui s'attarde sur le cas de l'adsorption du CO sur divers métaux afin de déterminer la nature des liaisons moléculaires et atomiques dans les interactions molécule-métal.[107, 108] Dans cette étude, des calculs de structure électronique selon la théorie d'Hückel étendue (EHT) ont été réalisés afin d'obtenir la DOS de systèmes tels qu'une surface métallique avec ou sans monocouche adsorbée de CO, ainsi que la DOS projetée (PDOS) sur des orbitales atomiques spécifiques.

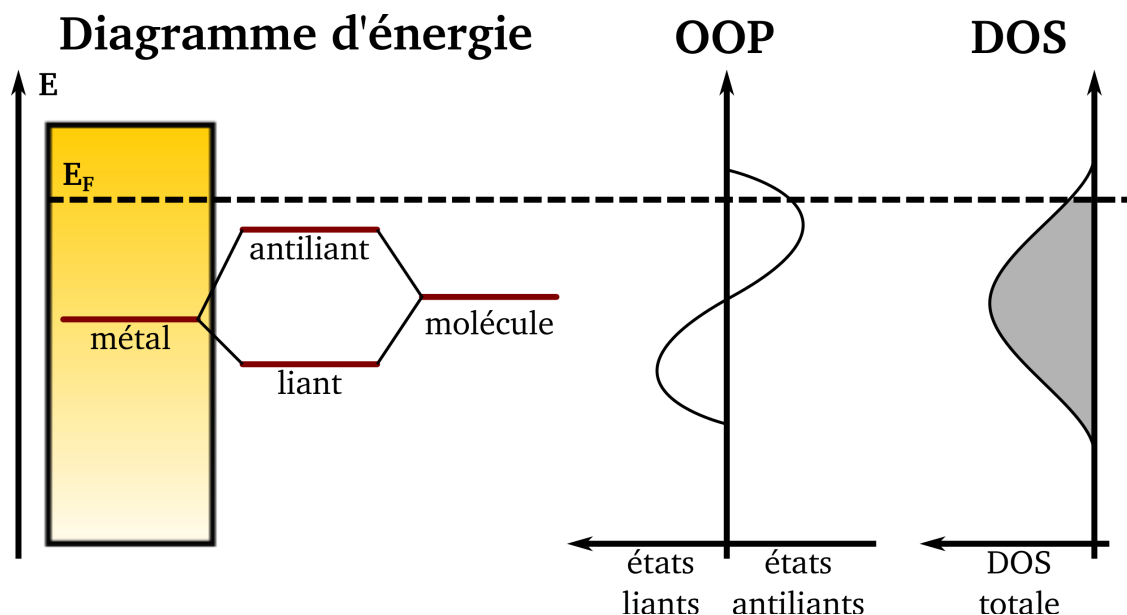


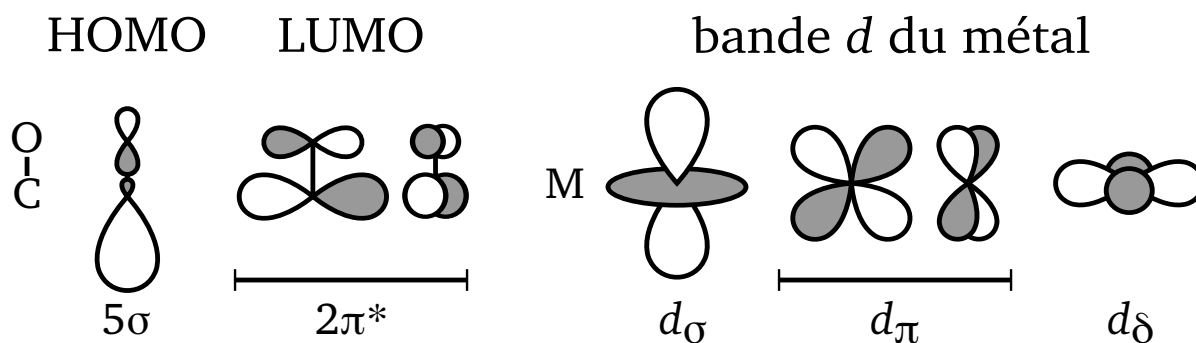
FIGURE 2.11 L'hybridation d'une orbitale moléculaire avec un état métallique se décrit par des liens liants et antiliants. La OOP montre que les interactions liantes se trouvent à plus basse énergie que celles antiliantes. On remarque que l'occupation de l'état chimisorbé n'est que partielle étant donné qu'une partie de la DOS se retrouve au-dessus du niveau de Fermi.

Tout d'abord, le schéma de la Figure 2.12 illustre la HOMO et LUMO de la molécule de CO. Pour la HOMO, notée 5σ , on remarque que les deux lobes au centre de la liaison C–O sont de même signe et indique le caractère liant de l'état. Pour la LUMO, notée $2\pi^*$, on remarque plutôt un caractère antiliant puisque les lobes voisins entre deux atomes sont de signe opposé. Pour plusieurs métaux, un large pic dans la DOS se retrouve en majeure partie sous le niveau de Fermi, c'est-à-dire que la plupart de ses états sont occupés pour un massif métallique pur. On nomme cette agglomération d'états la bande d dont certaines orbitales atomiques sont illustrées dans la Figure 2.12. Dans cette discussion, on montre que le CO est impliqué dans un échange par donation et rétrodonation de charge avec le métal dont les principaux états impliqués sont la HOMO et la LUMO avec certaines orbitales atomiques de la bande d du métal.

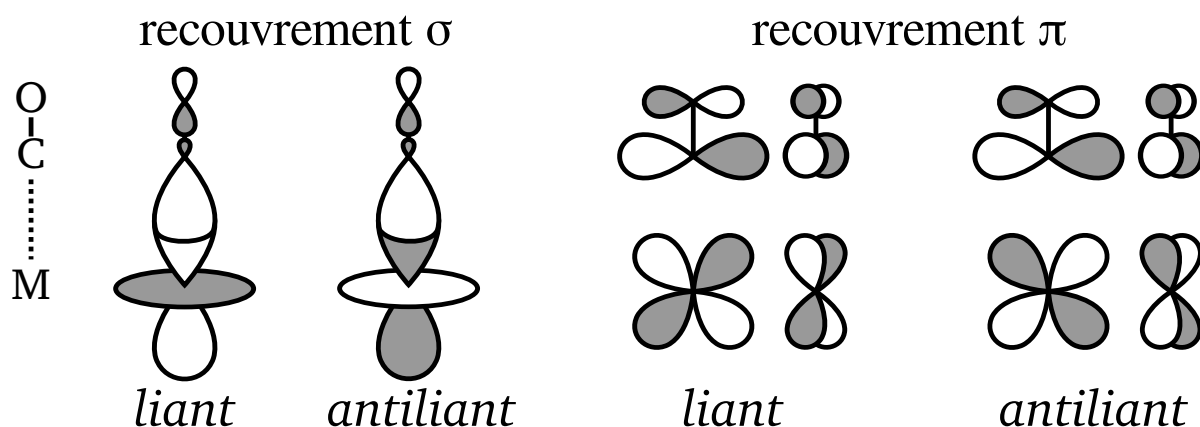
La donation, soit le transfert de charge de la molécule vers le métal, se fait principalement grâce à la liaison σ (C–M) tel qu'illustré dans la Figure 2.12. Cette forte interaction correspond plus précisément au recouvrement de la HOMO du CO avec les orbitales d_σ de l'atome de métal directement au-dessous de la molécule. Si la nature de la liaison molécule-métal est liante, alors on s'attend à ce que les états du métal impliqués dans la liaison soient de plus basses énergies que ceux ayant un caractère antiliant. En analysant les PDOS présentées dans la Figure 2.13 avant et après l'adsorption d'une monocouche (2×2) de CO sur une surface Ni(100), on constate qu'un étalement des états d_σ du métal se produit de part et d'autre du niveau de Fermi suite à la chimisorption. Plusieurs interactions liantes des états d_σ du nickel avec la molécule se remarquent par l'apparition d'un pic de densité à -13 eV correspondant à la résonance de la HOMO du CO. Certaines interactions antiliantes sont quant à elles représentées par des états se retrouvant au-dessus du niveau de Fermi, ce qui vide à la fois les états du métal et de la molécule. Afin d'évaluer l'occupation d'une orbitale atomique ou moléculaire, on intègre la courbe de la PDOS qui décrit l'orbitale en question sur toute la plage d'énergie qui se retrouve sous le niveau de Fermi du système complet. La HOMO du CO gazeux possède une population de 2.0 e , mais suite à sa chimisorption, la déplétion d'états due à l'étalement de l'orbitale moléculaire se traduit par une donation qui réduit la population de la HOMO à 1.62 e . À noter que les états associés à la HOMO deviennent plus liés après l'adsorption puisque leur énergie descend d'environ 1 eV, c'est-à-dire que ces états occupés sont dorénavant plus difficiles à vider.

La rétrodonation, soit le retour de charge du métal vers la molécule, met principalement en jeu le recouvrement π illustré dans la Figure 2.12. Cette interaction concerne en particulier le couplage de la LUMO avec les orbitales d_π du métal. Même si la LUMO est de nature antiliante, le couplage fort des orbitales atomiques entre la molécule et le métal au moment de l'adsorption peut être liant et ainsi favoriser la chimisorption de la molécule. À l'instar du recouvrement σ , la Figure 2.13 montre que la PDOS des orbitales d_π s'étale des deux côtés du niveau de Fermi, c'est-à-dire que les états associés à une liaison molécule-métal de nature antiliante se retrouvent au-dessus du niveau de Fermi et les autres au-dessous. Lors de la chimisorption, la LUMO s'étale en partie

Schéma des orbitales moléculaires et atomiques



Couplage fort molécule-métal



Couplage faible molécule-métal

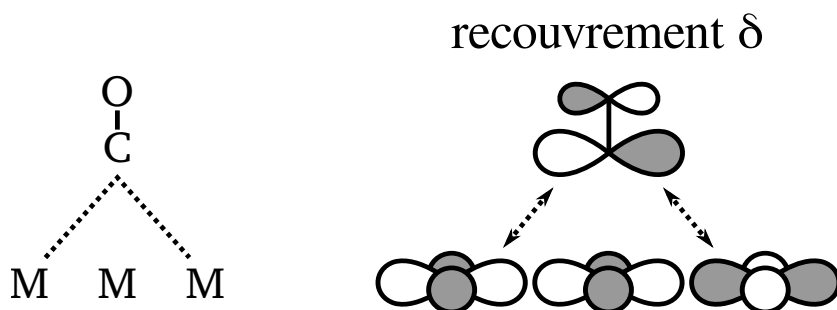


FIGURE 2.12 Schéma de la HOMO et de la LUMO du CO ainsi que les orbitales atomiques de certains états compris dans la bande d du métal. La distinction entre les lobes de signe positif ou négatif se fait par leur couleur grise ou blanche. Un couplage fort consiste en une interaction entre le CO et l'atome métallique directement au-dessous, tandis qu'un couplage faible se fait avec les premiers atomes métalliques voisins.

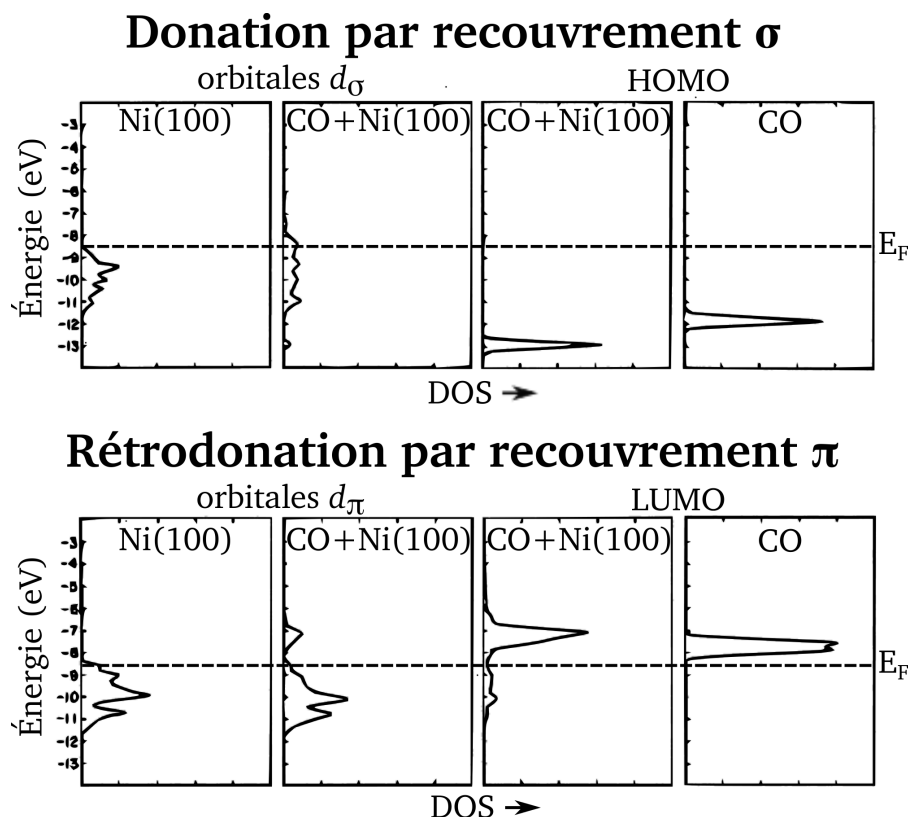


FIGURE 2.13 Présentation des PDOS permettant d'observer la donation et la rétrodonation pour une monocouche (2×2) de CO adsorbé sur une surface de Ni(100). En haut, la série de spectres montre les PDOS sur les orbitales atomiques d_σ du métal avant et après l'adsorption du CO, suivie de la PDOS sur la HOMO après et avant l'adsorption. En bas, la série de spectres montre les PDOS sur les orbitales atomiques d_π du métal avant et après l'adsorption du CO, suivie des PDOS sur la HOMO après et avant l'adsorption.[108]

sous le niveau de Fermi et devient ainsi occupée à $0.37 e$ par rétrodonation. L'apparition de cette population additionnelle dans la LUMO n'est pas sans conséquence sur la liaison C–O qui est dès lors affaiblie par le caractère π antiliant du CO qui augmente.

Dans cet exemple, le bilan de charge sur la molécule suite aux processus de donation et rétrodonation montre que le CO adsorbée demeure sensiblement neutre malgré les importants transferts de charge en jeu. Toutefois, d'autres recouvrements de plus faible intensité viennent aussi influencer la force de liaison de la molécule de CO sur la surface. Par exemple, la Figure 2.12 montre le recouvrement δ qui représente l'interaction de la LUMO du CO avec les orbitales d_δ des atomes métalliques voisins à celui directement sous la molécule. Si on résume la situation, le recouvrement σ gouverne la donation de charge du CO vers le métal. La rétrodonation est le retour de charge vers le CO via le recouvrement π antiliant qui accentue la liaison molécule-métal, mais qui affaiblit la liaison C–O.

2.5 Cas des molécules à base de groupements nitriles

Plusieurs exemples de molécules électrophiles possèdent des terminaisons nitriles (CN) dont le tétracyanoéthylène (TCNE),[115, 116] le 7,7',8,8'-tétracyanoquinodiméthane (TCNQ),[117] et le 2,3,5,6-tétrafluoro-7,7',8,8'-tétracyanoquinodiméthane (F4-TCNQ) [118] qui sont illustrées dans la Figure 2.14. Des avancées dans le développement des aimants moléculaires tirent profit des propriétés électroniques de ces molécules pouvant être fortement chargées par l'entremise des groupements CN et ancrées à des métaux de transition.[28–30]

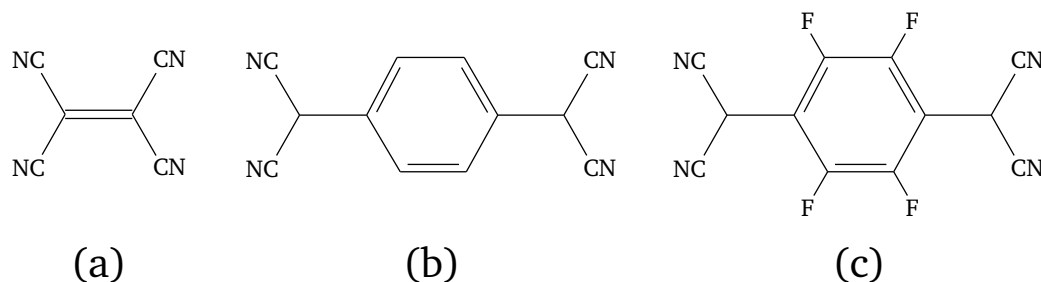


FIGURE 2.14 Schémas du (a) TCNE, (b) du TCNQ et (c) du F4-TCNQ.

2.5.1 TCNE sur les métaux nobles

Dans un modèle donneur-accepteur, l'affinité électronique se définit par l'énergie libérée lorsqu'un accepteur reçoit un électron, tandis que l'énergie d'ionisation est celle nécessaire pour arracher un électron du donneur. Parmi les candidats idéaux pour le développement de dispositifs moléculaires, la molécule de TCNE possède une forte affinité électronique qui favorise le transfert de charge du voisinage vers la molécule.[119, 120] Même si les forces liées au transfert de charge sont dominantes lors d'une chimisorption, les forces à longues portées, telles que les forces de van der Waals, jouent souvent un rôle important dans l'auto-assemblage qui caractérise la formation de certaines monocouches de molécules.[121] À l'aide de la STM, Wegner *et al.* montrent les grandes différences dans l'interaction du TCNE avec trois surfaces isoélectriques de métaux nobles Au(111), Ag(100) et Cu(100).[122] Pour ces trois métaux, des motifs d'adsorption complètement distincts sont observés. À partir du Tableau 2.1, on note que le TCNE par son affinité électronique supérieure à celle des métaux étudiés joue le rôle d'accepteur.

Dans le premier cas du TCNE adsorbé sur le Au(111), on peut qualitativement supposer à partir des valeurs du Tableau 2.1 que le fort potentiel d'ionisation associé à l'atome d'Au par rapport à celui du Ag et du Cu ne favorise pas le transfert de charge de la surface vers la molécule. Ceci indique que l'interaction par transfert de charge de la molécule avec la surface d'or devrait être moins forte qu'avec les deux autres métaux. En ce sens, on remarque que c'est bien sur la surface

TABLEAU 2.1 Affinité électronique et potentiel d'ionisation

Espèce	Affinité électronique	Potentiel d'ionisation
TCNE	3.17 eV [123]	—
Au	2.31 eV[124]	9.22 eV[124]
Ag	1.30 eV[124]	7.57 eV[124]
Cu	1.24 eV[124]	7.72 eV[124]

d'or que la manipulation de la molécule de TCNE avec la pointe du STM se fait le plus facilement. Par ailleurs, l'imagerie STM dévoile que les molécules de TCNE s'adsorbent à la verticale tel qu'illustré dans la Figure 2.15(a) et forment un domaine assemblé sous forme de triade qui est présenté dans la Figure 2.15(b). Ce motif d'adsorption laisse présager deux types d'interaction en compétition. Premièrement, l'îlot de TCNE prend une forme triangulaire qui suggère que le motif d'adsorption est commensurable avec la géométrie de la surface (111), de sorte que la molécule est liée à la surface par seulement deux groupements nitriles. Étant donné que la molécule n'est pas en position pour maximiser ce type d'interaction, c'est-à-dire en position planaire par rapport à la surface, alors on suppose qu'un second type de force entre en jeu. Pour chaque groupe compact de trois molécules de TCNE, on remarque qu'une paire de groupements nitriles (charge négative) d'une première molécule est alignée pour faire face au groupement C=C (charge positive) d'une seconde molécule. Cette disposition présentée dans la Figure 2.15(c) montre que le motif d'adsorption semble se stabiliser grâce aux forces à longue portée de type quadripolaire telles qu'observées expérimentalement dans les auto-assemblages de molécules de TCNQ sur le Cu(111).[117]

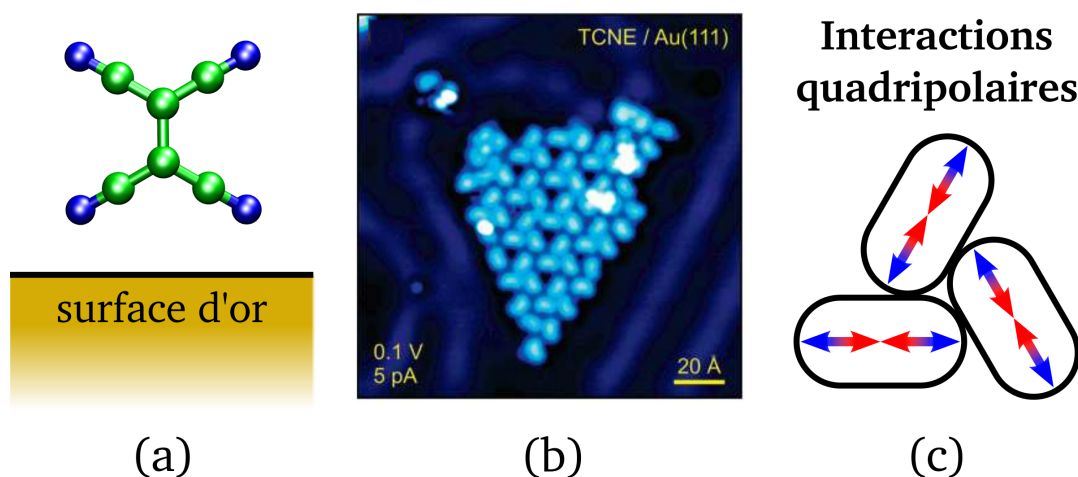


FIGURE 2.15 (a) Modèle atomique d'une molécule de TCNE adsorbée à la verticale sur une surface d'or. (b) Images STM montrant un îlot de TCNE adsorbé sur une surface de Au(111). (*Reprinted with permission from Ref. 122. Copyright 2011 American Chemical Society.*) (c) Schéma des interactions quadripolaires entre trois molécules de TCNE

Sur la surface de Ag(100), les images STM de la Figure 2.16(a) indiquent que le TCNE est adsorbé de façon planaire comme sur le modèle atomique de la Figure 2.16(e). Étant donné que le potentiel

d'ionisation du Ag est inférieur à celui du Au, l'interaction entre la molécule et la surface d'argent devrait normalement être plus forte qu'avec celle d'or. Ceci se vérifie par l'adsorption planaire du TCNE qui maximise l'interaction molécule-surface avec les quatre groupes nitriles. Sur l'image STM des Figures 2.16(a) et (c), on remarque que le TCNE s'adsorbe sur un site précis de la surface et que les molécules sont isolées sans former d'auto-assemblages. Pour chaque contraste STM d'une molécule de TCNE, on retrouve une seule protrusion ovale entourée d'une dépression. Ce type de contraste est une signature d'une interaction molécule-surface par transfert de charge semblable à l'exemple du CO adsorbé sur le platine présenté dans la Section 2.2.3. La Figure 2.16(b) montre les spectres STS pour la surface de Ag(100) en un point directement au-dessus de la surface et en un autre sur le TCNE adsorbé. À partir de ces spectres, on remarque un pic de résonance à -0.6 V associé à une orbitale moléculaire du TCNE. La Figure 2.16(d) révèle à partir d'une image dI/dV la représentation spatiale de cette résonance à laquelle on peut associer, à partir de calculs DFT, à la LUMO plutôt qu'à la HOMO d'une molécule de TCNE en phase gazeuse (voir la Figure 2.17). Étant donné que la LUMO du TCNE se retrouve parmi les états occupés, on peut conclure que l'interaction molécule-surface prend origine d'un fort transfert de charge durant la chimisorption.

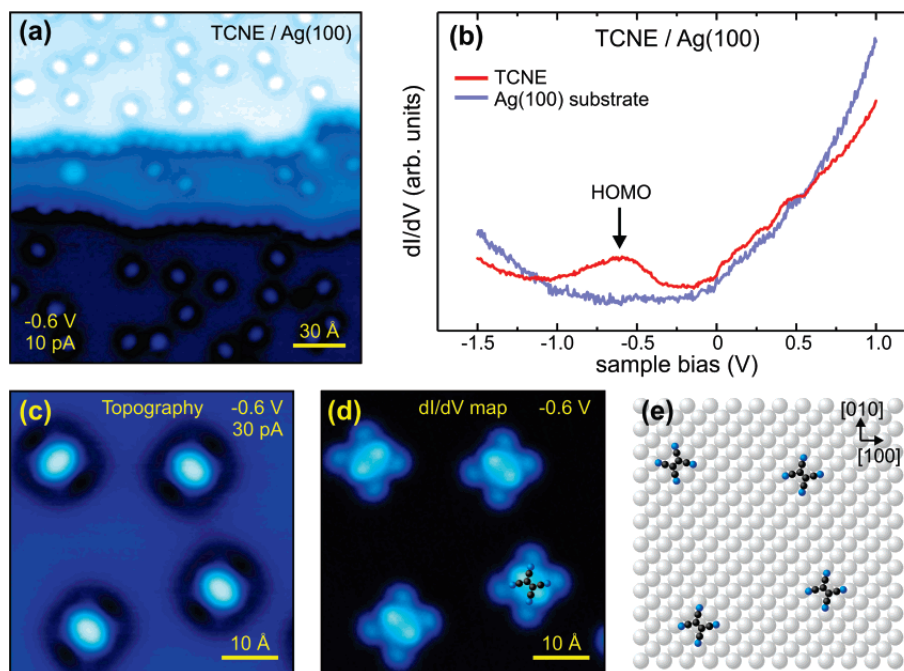


FIGURE 2.16 Imagerie STM et spectroscopie STS du TCNE adsorbé sur une surface Ag(100). Images STM en mode topographique en (a) et (c). (b) Spectres STS pris à partir d'un point comprenant le TCNE adsorbé et d'un autre sans molécule. (d) Image en mode dI/dV pour visualiser l'orbitale moléculaire. (e) Modèle atomique du système étudié. (*Reprinted with permission from Ref. 122. Copyright 2011 American Chemical Society.*)

Le dernier cas est l'adsorption du TCNE sur la surface de cuivre. On note que pour le Cu, le potentiel d'ionisation est plus ou moins semblable à celui du Ag. Ceci suggère que l'interaction molécule-

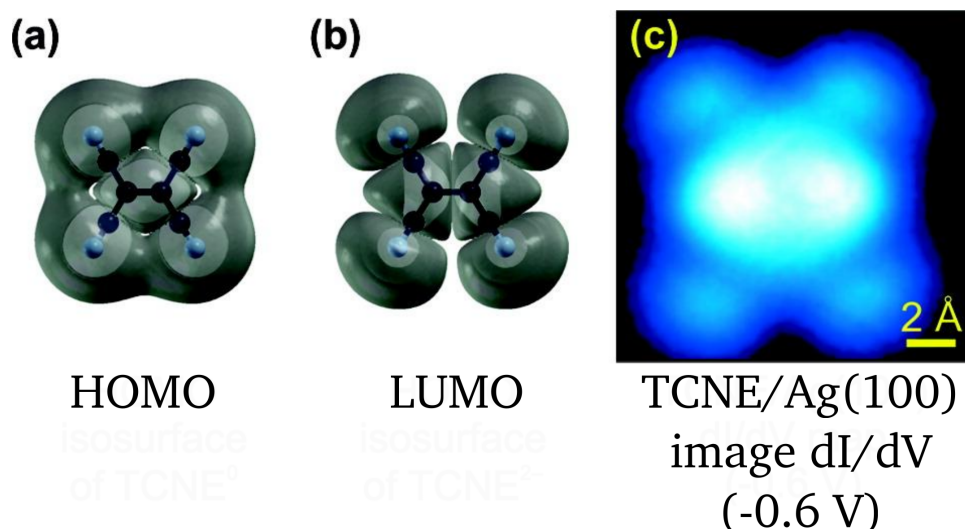


FIGURE 2.17 Représentation (a) de la HOMO et (b) de la LUMO d'une molécule de TCNE en phase gazeuse. (b) Image dI/dV d'une molécule de TCNE adsorbée sur du Ag(100). (*Reprinted with permission from Ref. 122. Copyright 2011 American Chemical Society.*)

surface doit se faire aussi par transfert de charge. À l'instar de la surface d'argent, la molécule s'adsorbe de façon planaire, mais contrairement à cette dernière, on observe sur les images STM de la Figure 2.18 que les molécules de TCNE sont rarement isolées et qu'elles s'auto-assemblent en longues chaînes et parfois en îlots. En regardant plus spécifiquement le cas d'une chaîne moléculaire comme présentée dans la Figure 2.18(c), on remarque que le contraste STM comporte certaines particularités. D'une part, les plus grosses protrusions associées à chaque molécule s'alignent l'une à côté de l'autre et d'autre part de plus petites protrusions apparaissent sporadiquement en bordure de la chaîne. On attribue la présence des petites protrusions à une déformation de la surface où un atome Cu est partiellement extrait. Les auteurs Wegner *et al.* supposent que le mécanisme à l'origine de l'auto-assemblage en chaîne se décrit comme suit. Tout d'abord, une molécule de TCNE diffuse jusqu'à ce qu'elle rencontre une marche et que deux groupes nitriles viennent se fixer sur les atomes de cuivre de la terrasse supérieure. Ensuite, les deux groupements nitriles toujours libres extirpent de la surface chacun un atome Cu grâce à une interaction par transfert de charge. Les atomes ainsi retirés deviennent positivement chargés et favorisent l'adhésion d'une nouvelle molécule de TCNE via deux groupements nitriles, s'en suit d'une nouvelle extraction d'atomes Cu et la chaîne peut continuer de s'allonger. Pour expliquer l'absence de structures auto-assemblées sur la surface d'argent, on note que les surfaces d'argent et de cuivre ont différents paramètres de maille, la plus courte distance entre deux atomes métalliques est de 2.55 Å pour le Cu(100) et 2.89 Å pour le Ag(100). Cette différence de paramètre de maille fait en sorte que la distance d'un groupe nitrile et d'un atome de Ag soit trop grande pour permettre une force d'interaction molécule-métal suffisante à l'extraction de l'atome métallique. Sans l'extraction d'atomes de Ag, un auto-assemblage tel qu'observé sur la surface de cuivre ne devient plus possible.

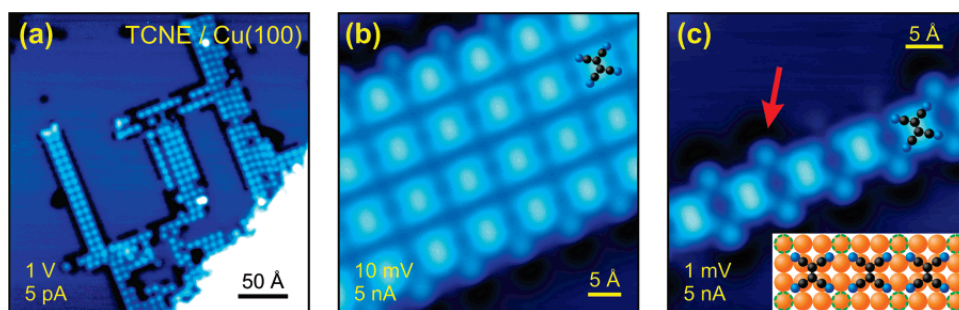


FIGURE 2.18 Imagerie STM de molécules de TCNE adsorbées sur une surface Cu(100). (a) Formation de structures en chaînes et en îlots. (b) Zoom sur un îlot. (c) Zoom sur une chaîne. La flèche rouge pointe un atome de Cu qui semble s'être extirpé de la surface, comme indiqué en pointillé sur le modèle atomique. (*Reprinted with permission from Ref. 122. Copyright 2011 American Chemical Society.*)

2.5.2 F4-TCNQ sur les métaux nobles

Afin d'illustrer la complexité du transfert de charge entre une molécule à base de groupes nitriles et une surface métallique, on présente l'étude de Romaner *et al.* qui explore les propriétés énergétiques d'une interface comprenant une monocouche de F4-TCNQ chimisorbée sur le Cu(111) à l'aide de mesures expérimentales UPS en conjonction avec des calculs théoriques de type DFT.[118] Pour s'assurer de la validité de leur approche théorique, les auteurs comparent (1) le spectre expérimental UPS avec la DOS correspondante calculée par DFT et (2) le travail de sortie mesuré par UPS avec celui DFT. La principale conclusion de cette étude est que le F4-TCNQ, une molécule ayant une forte affinité électronique, effectue un transfert de charge bidirectionnel qui s'accompagne d'une importante déformation de la molécule.

Dans cette étude, le transfert de charge est explicitement décrit par une donation de charge du métal vers la LUMO de la molécule et d'une rétrodonation des orbitales moléculaires de plus basses énergies vers le métal. Au moment de l'adsorption du F4-TCNQ, les orbitales de la molécule s'hybrident avec celles du métal de façon similaire à l'exemple de la chimisorption du CO sur le platine présentée dans la Section 2.4. Cette hybridation a pour conséquence d'étaler certaines orbitales moléculaires de part et d'autre du niveau de Fermi, c'est-à-dire que ces orbitales moléculaires ne sont que partiellement occupées. La Figure 2.19 montre qu'en intégrant jusqu'au niveau de Fermi la densité d'états projetée (PDOS) des orbitales de la molécule seule, on obtient l'occupation de chaque orbitale moléculaire à l'interface. Ainsi, on note que 1.8 e viennent occuper la LUMO du F4-TCNQ, c'est-à-dire que la LUMO se retrouve dorénavant sous le niveau de Fermi et qu'elle est occupée à 80%. Autres particularités, les niveaux de basses énergies, HOMO-9 à HOMO-12, se retrouvent occupés qu'à 85% (le 15% manquant provenant du métal). En faisant le bilan des occupations, la molécule se retrouve partiellement chargée, 0.6 e , malgré un important transfert de près de 2 électrons vers la LUMO. Ainsi, ce ne sont pas les orbitales frontières de nature π du

F4-TCNQ qui sont impliquées dans la rétrodonation, mais ce sont plutôt les orbitales σ de basses énergies localisées sur les groupements nitriles qui en sont principalement responsables.

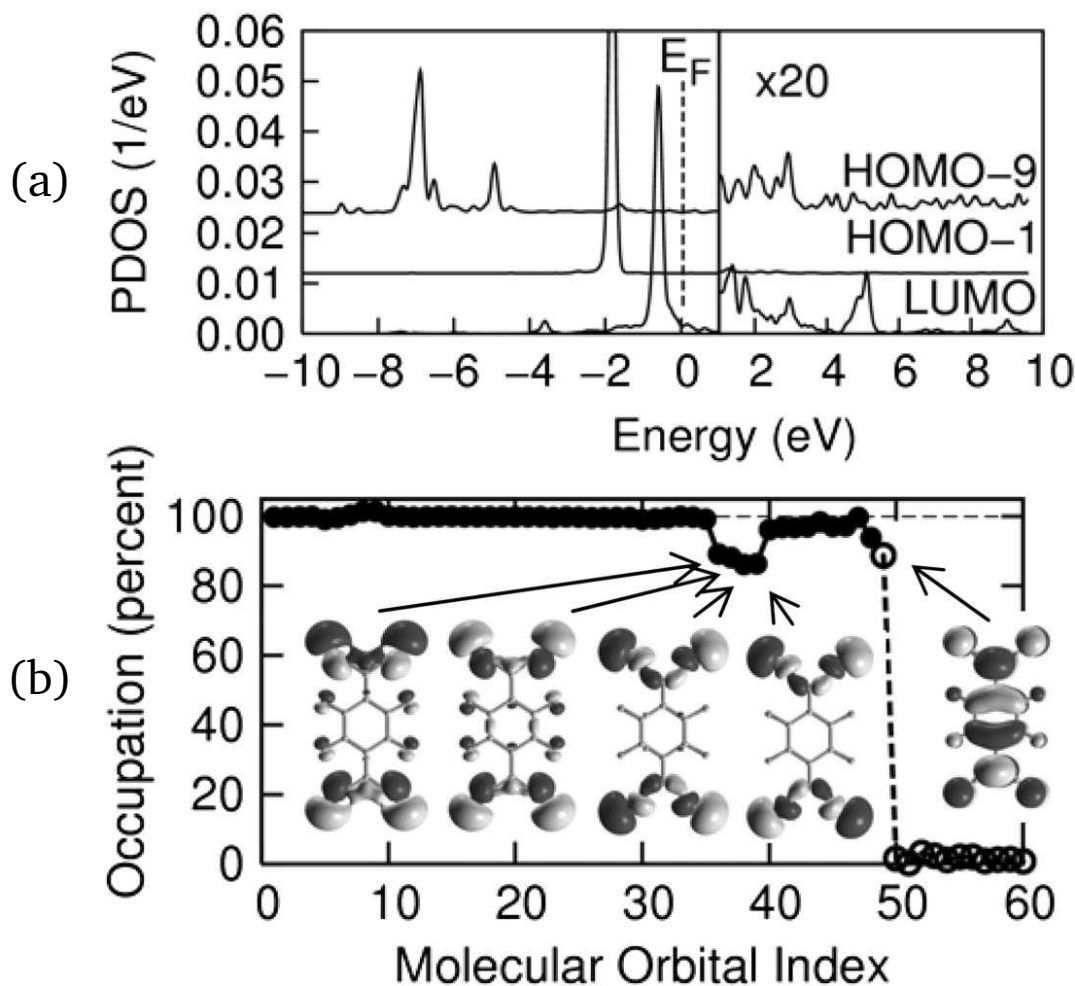


FIGURE 2.19 Adsorption du F4-TCNQ sur la surface de Cu(111). (a) Certaines PDOS obtenues par la projection des orbitales de la molécule. Au-delà de 1 eV, l'intensité des courbes est multipliée par 20 afin de mettre en évidence que certaines orbitales moléculaires se retrouvent partiellement occupées étant donné une contribution au-delà du niveau de Fermi due à l'hybridation. (b) Le pourcentage d'occupation de chaque orbitale moléculaire où les cercles remplis et vides correspondent respectivement aux états occupés et inoccupés de la molécule isolée. La nature des principales orbitales moléculaires impliquées dans le transfert de charge est aussi illustrée. (*From Ref. 118. Copyright 2011 by The American Physical Society.*)

Afin de montrer l'importance du transfert de charge sur la déformation structurale de l'interface molécule-métal, on présente les résultats DFT du F4-TCNQ adsorbé sur une surface de Ag(111).[125] La Figure 2.20 compare l'adsorption à l'aide de courbes OOP telles que définies dans la Section 2.4.2 d'une molécule de F4-TCNQ plane et un autre déformé en arc correspondant à la géométrie de la molécule adsorbée. Pour la géométrie plane, on remarque que l'interaction molécule-surface bascule de liante à antiliante au niveau de Fermi. Ce nœud dans la

OOP est associé à la LUMO de la molécule en phase gazeuse et suggère que celle-ci n'est que partiellement occupée puisqu'elle est centrée au niveau de Fermi. L'effet de la déformation d'adsorption sur les courbes OOP est drastique comme en témoigne la variation d'échelle d'un facteur 10 entre la Figure 2.20(a) et (b). Pour la géométrie déformée, on note qu'aux alentours du niveau de Fermi, les états sont de nature antiliante avec une forte contribution centrée à -3.3 eV, et ces états sont largement accompagnés par des états liants entre -4.0 eV et -7.0 eV. Le nœud situé à -4.0 eV illustre un fort transfert de charge puisque la LUMO se retrouve occupée pratiquement à 100%. La contribution des groupes nitriles dans la OOP par rapport à la molécule complète est bien mise en évidence dans la Figure 2.20(b). Celle-ci permet de conclure que ces groupes sont les principaux acteurs dans la liaison molécule-surface.

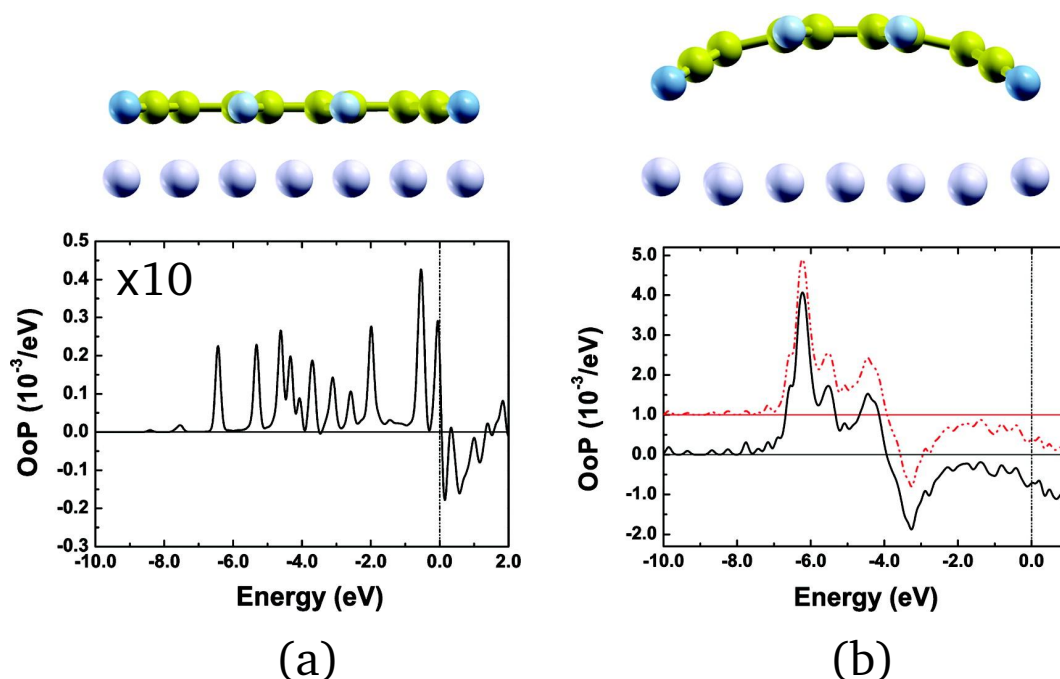


FIGURE 2.20 Courbes OOP pour les interactions F4-TCNQ avec une surface de Ag(111) selon (a) une géométrie planaire et (b) une géométrie d'adsorption où le niveau de Fermi est centré à 0 eV. Pour la géométrie d'adsorption, la courbe décalée en rouge correspond à la contribution des groupes nitriles. (*Reprinted with permission from Ref. 125. Copyright 2011 American Chemical Society.*)

2.6 Conclusion

Ces différents travaux sur l'adsorption de molécules à fort transfert de charge soulèvent plusieurs questions qui sont étudiées dans cette thèse. Tout d'abord les molécules de TCNE adsorbées sur la surface de Cu(100) forment un auto-assemblage qui ressemble aux réseaux supramoléculaires coordonnés, mais avec la différence que les atomes métalliques qui relient les molécules semblent partiellement extraits de la surface. Une importante déformation d'une interface molécule-métal n'est habituellement pas sans conséquence sur sa structure électronique. Ceci est par ailleurs mis en évidence par la dépendance entre l'occupation de la LUMO et la déformation de la molécule observée dans le cas des molécules F4-TCNQ adsorbées sur des métaux nobles. Afin d'identifier l'origine exacte de cette nouvelle forme d'assemblage moléculaire, on présente au Chapitre 4 les calculs DFT et les images STM numériques d'une chaîne de TCNE adsorbée sur le Cu(100). On a aussi constaté dans cette revue de littérature que l'interaction entre les molécules du TCNE et divers métaux nobles présentent d'étonnantes variations dans la géométrie d'adsorption. Il est aussi intéressant d'étudier si le mode et les caractéristiques d'adsorption se modifient selon différentes faces cristallographiques de la surface d'un même métal. Dans le Chapitre 5, on présente un paysage d'adsorption très différent de la surface de Cu(100) avec l'adsorption d'une molécule unique de TCNE sur une surface de Cu(111).

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthodologie théorique afin d'étudier les propriétés électroniques et structurales des interfaces molécule-métal à fort transfert de charge et pour simuler les images STM de ces interfaces. En un premier temps, nous devons effectuer des calculs DFT de structure électronique pour déterminer les états électroniques impliqués aux interfaces et pour obtenir les géométries les plus stables des interfaces. En un deuxième temps, nous devons réaliser les simulations d'images STM et les comparer directement avec les résultats expérimentaux. Nous allons présenter les éléments importants de ces techniques qui sont nécessaires à la compréhension des résultats. Par ailleurs, nous avons développé un module de discrétisation du domaine d'imagerie qui minimise le nombre d'évaluations de courant tunnel et nous l'avons adapté au module de calcul parallèle de courant tunnel. Ce travail original fut publié (Réf. 126) dans le *Journal of Computational Physics* dont la copie est donnée à l'Annexe D.

3.1 Calculs DFT de structure électronique

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique pour évaluer la structure électronique qui est amplement utilisée en physique de la matière condensée pour aborder des systèmes cristallins et en chimie quantique pour résoudre des systèmes atomiques et moléculaires.[127] La DFT est donc parfaitement justifiée pour étudier des interfaces molécule-métal constituées d'une part d'un massif métallique et d'autre part de molécules adsorbées. Un tel système peut être décrit par un problème à N -corps corrélés constitués d'électrons et de noyaux en interaction. Étant donné l'importante différence de masse, on s'attend à ce que les électrons soient beaucoup plus rapide que les noyaux. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère ainsi les électrons se déplaçant parmi des noyaux fixes. Ceci permet d'écrire l'opérateur hamiltonien (\hat{H}) du système par la somme de trois termes : l'énergie cinétique (\hat{T}), l'interaction avec le potentiel externe (\hat{V}_{ext}) et l'interaction électron-électron (\hat{V}_{int}),

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}} + \underbrace{\sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)}_{\hat{V}_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{\text{int}}} \quad (3.1)$$

où les \mathbf{r}_i sont les coordonnées spatiales de chaque électron.

En 1964, Hohenberg et Kohn établissent les fondements de la DFT en stipulant deux théorèmes qui peuvent être exprimés comme suit,[128]

Théorème 1

Pour un système à N -corps en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, ce potentiel est complètement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.

Théorème 2

Pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ qui peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système correspond au minimum global de la fonctionnelle $E[\rho]$ et la densité $\rho(\mathbf{r})$ qui lui est associée correspond exactement à la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.

Ces deux théorèmes permettent de reformuler le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger à N -électrons en interaction. En effet, la méthode DFT telle que schématisée dans la Figure 3.1 permet de déterminer l'énergie de l'état fondamental lorsque la forme de la fonctionnelle est connue pour un potentiel externe donné. Toutefois, la formulation de la fonctionnelle $E[\rho]$ demeure problématique puisqu'il n'a toujours pas été démontré qu'il est possible pour un système à N -électrons en interaction de lui trouver son expression analytique.

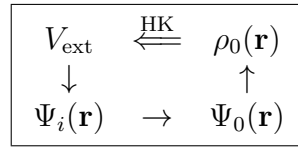


FIGURE 3.1 Schéma illustrant l'apport du premier théorème de Hohenberg-Kohn. Les flèches simples indiquent le chemin suivi dans la résolution habituelle de l'équation de Schrödinger multiélectronique. À partir du potentiel externe V_{ext} , on peut déterminer les différents états électroniques Ψ_i dont celui de l'état fondamental Ψ_0 accompagné de sa densité électronique ρ_0 . La flèche double correspond au premier théorème de Hohenberg-Kohn et complète le cycle. Ceci démontre que toutes les propriétés du système peuvent être déterminées si la densité électronique de l'état fondamental est connue.

En 1965, Kohn et Sham proposent une nouvelle approche qui remplace le problème original à N -électrons en interaction par un problème auxiliaire d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel externe.[129] Cette reformulation est en théorie exacte, mais des approximations y sont apportées en pratique qui permettent néanmoins d'obtenir des résultats appréciables. Dans l'approche de Kohn-Sham telle qu'illustrée dans la Figure 3.2, on assume que l'état fondamental du système original avec interaction est identique à celui d'un autre problème sans interaction. Ceci permet de résoudre analytiquement les équations de Kohn-Sham formées d'un ensemble

d'équations de Schrödinger monoélectroniques dont les opérateurs hamiltoniens se compose d'un terme d'énergie cinétique pour un électron indépendant et d'un terme de potentiel effectif V_{eff} ,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.2)$$

où ψ_i et ϵ_i correspondent respectivement aux fonctions d'onde et aux valeurs propres de l'électron. À partir de la résolution des équations de Kohn-Sham, on peut retrouver par équivalence la densité électronique ρ_0 de l'état fondamental du système d'origine à N -électrons avec interaction,

$$\rho_0(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.3)$$

Il est important de développer le terme de potentiel effectif qui apparaît dans les équations de Kohn-Sham puisque ce potentiel contient la correction qui permet la correspondance entre le système d'origine et le système monoélectronique,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{coul}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] \quad (3.4)$$

avec le potentiel externe V_{ext} créé par les noyaux, l'interaction coulombienne V_{coul} entre deux électrons et le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} . Ce potentiel d'échange-corrélation peut être décrit comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange corrélation E_{xc} ,

$$V_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.5)$$

Ce dernier terme contient d'une part l'échange et la corrélation électronique et d'autre part, la correction à l'énergie cinétique. Étant donné que cette correction n'est pas complètement connue, le choix d'une fonctionnelle d'échange corrélation demeure la principale source d'approximation dans la méthode DFT.

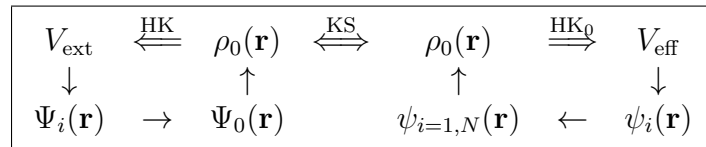


FIGURE 3.2 Schéma illustrant l'approche Kohn-Sham qui propose la résolution d'un système d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel V_{eff} qui soit équivalent à un système avec interaction. Ce système auxiliaire ne nécessite que la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique. Le terme HK_0 illustre l'application du premier théorème Hohenberg-Kohn à un système d'électrons sans interaction.

À remarquer que les équations (3.2) à (3.4) ont une dépendance récursive qui fait en sorte que la résolution des équations de Kohn-Sham est habituellement réalisée par une méthode dite de champ auto-cohérent (SCF). En effet, on remarque que le potentiel effectif dépend de la densité électronique qui elle dépend des fonctions d'onde calculées à partir du potentiel effectif. Lors d'un calcul numérique DFT, on évalue généralement en boucle les valeurs de densité électronique, de potentiel effectif et de fonction d'onde jusqu'à la convergence de ces résultats, qui correspond à l'obtention d'un champ auto-cohérent.

Il demeure que le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} présente dans l'équation (3.4) est une donnée inconnue qui nécessite d'être approximée. L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des approches les plus utilisées en DFT qui s'appuie sur le fait que les propriétés électroniques d'un solide peuvent se rapprocher à celles d'un gaz homogène d'électron. Selon l'approche LDA, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} du système s'écrit,

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho]d\rho \quad (3.6)$$

où l'énergie d'échange-corrélation ε_{xc} pour un seul électron s'écrit simplement comme la somme de l'énergie d'échange ε_x et de l'énergie de corrélation ε_c ,

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (3.7)$$

avec ε_x qui peut être représentée dans sa forme de Dirac [130] et ε_c qui peut être évaluée par méthodes Monte-Carlo quantiques.[131] Habituellement, l'énergie de corrélation est plutôt obtenue à partir de différentes formes analytiques.[132–135] L'approximation LDA s'avère particulièrement efficace pour déterminer correctement les géométries structurales d'un système, mais elle a tendance à surestimer les énergies de liaison.

Lors d'un calcul DFT, d'autres approximations sont généralement utilisées pour alléger les ressources informatiques nécessaires. Le choix de fonctions de base pour représenter les fonctions d'onde nécessaires à la résolution des équations de Kohn-Sham constitue une première approximation. Généralement, deux types de base sont préconisés dans les calculs DFT : une base d'onde plane et une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Une seconde approximation permet quant à elle de réduire le nombre d'électron à considérer dans le calcul grâce à l'utilisation de pseudopotentiels. Cette approche consiste à substituer le fort potentiel coulombien du noyau et des électrons de cœur par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence.

3.1.1 Optimisation de la géométrie

Une molécule adsorbée sur une surface métallique peut habituellement adopter différentes conformations énergétiquement stables. Avant d’entreprendre une simulation STM, il est donc important de déterminer la géométrie des diverses conformations que l’on désire imager. Pour ce faire, on choisit comme point de départ une géométrie pour laquelle on s’attend à retrouver expérimentalement, par exemple, une molécule de benzène devrait se déposer de façon planaire sur un site hautement symétrique d’une surface de Pt(111). Ensuite, un calcul DFT détermine l’énergie totale du système. À partir de ce résultat, un algorithme d’optimisation de géométrie effectue une fine modification sur le positionnement de chaque atome suivie de l’évaluation de l’énergie totale de ce nouveau système. Cette dernière étape est répétée jusqu’à l’obtention d’une structure géométrique optimale correspondant à un minimum local que l’on espère global.

L’optimisation de la géométrie doit composer avec les N atomes qui constituent le système dont l’énergie dépend de $3N - 6$ coordonnées atomiques indépendantes. L’énergie de ce système est ainsi définie par une surface dans un espace à $3N - 5$ dimensions. Cette surface d’énergie peut contenir plusieurs minima et chacun d’entre eux correspond à une structure géométrique stable du système. L’évaluation d’un seul point de cette surface d’énergie s’obtient par un calcul DFT sur un seul agencement géométrique des atomes du système. Ainsi, l’évaluation de l’ensemble des points de cette surface d’énergie demeure réalisable pour des systèmes moléculaires simples tel un système diatomique, mais l’ampleur de la tâche devient irréaliste pour des systèmes plus complexes tels que les interfaces molécule-métal abordées dans cette thèse. Toutefois, il existe plusieurs algorithmes qui réduisent significativement l’ampleur de cette tâche en permettant la recherche d’un minimum local à partir de l’évaluation de seulement quelques points de cette surface d’énergie.[136]

L’algorithme de recherche d’un minimum local consiste habituellement à évaluer le gradient de la surface d’énergie pour déceler les points critiques, c’est-à-dire un point où le gradient est nul. Ces points critiques peuvent être des minima, des maxima ou des points de selle. L’évaluation de la matrice hessienne, une matrice carrée des dérivées secondes de la surface d’énergie, permet quant à elle de discriminer sur l’origine de ces points critiques. Diverses méthodes performantes numériquement permettent une résolution analytique de ces dérivées partielles.[137] L’expression analytique du gradient peut, par exemple, être déduite à partir des cycles SCF du calcul DFT de l’énergie. L’évaluation de la matrice hessienne se fait habituellement par une méthode quasi-newtonienne qui permet d’estimer une matrice initiale à partir des valeurs du gradient et de la raffiner à chaque itération d’un cycle d’optimisation de la géométrie. Une telle méthode dite de Broyden a été utilisée pour optimiser les géométries des systèmes abordés dans cette thèse.[138]

3.1.2 Structure électronique

Au Chapitre 2, on mentionne la présence d'un transfert partiel de charge entre une surface métallique et une molécule au moment de l'adsorption. Afin d'estimer la valeur d'une telle charge partielle, il existe une approche très répandue en chimie quantique nommée « analyse de Mulliken ».[139] Cette évaluation de la charge s'applique avec la plupart des méthodes numériques de structure électronique qui utilisent la méthode LCAO. Cette section présente comment l'analyse de Mulliken décrit la distribution de charge sur un système moléculaire. Les N orbitales moléculaires ψ_i du système étudié peuvent être décrites par une combinaison linéaire de N orbitales atomiques ϕ_r ,

$$\begin{aligned}\psi_i &= c_{1i}\phi_1 + c_{2i}\phi_2 + \dots + c_{Ni}\phi_N \\ &= \sum_{r=1}^N c_{ri}\phi_r\end{aligned}\tag{3.8}$$

où le coefficient c_{ri} correspond à la contribution de l'orbitale atomique ϕ_r à l'orbitale moléculaire ψ_i . Afin d'alléger la notation, on peut supposer des coefficients c_{ri} et des orbitales atomiques ϕ_r réelles. Ceci permet d'exprimer la densité de probabilité d'une fonction d'onde monoélectronique telle que,

$$|\psi_i|^2 = c_{1i}^2\phi_1^2 + c_{2i}^2\phi_2^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i}\phi_1\phi_2 + 2c_{1i}c_{3i}\phi_1\phi_3 + 2c_{2i}c_{3i}\phi_2\phi_3 + \dots\tag{3.9}$$

En intégrant ce résultat sur tout l'espace et en sachant que les fonctions d'onde ψ_i et ϕ_r sont normalisées, on obtient l'expression suivante,

$$\begin{aligned}\int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} &= 1 \\ &= c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i}S_{12} + 2c_{1i}c_{3i}S_{13} + 2c_{2i}c_{3i}S_{23} + \dots \\ &= \sum_r c_{ri}^2 + \sum_{r<s} 2c_{ri}c_{si}S_{rs}\end{aligned}\tag{3.10}$$

où S_{rs} représente l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales atomiques ϕ_r et ϕ_s ,

$$S_{rs} = \int \phi_r \phi_s d^3\mathbf{r}\tag{3.11}$$

Dans l'équation (3.10), on peut répartir l'électron de l'orbitale moléculaire en partie sur les atomes et en partie sur les liaisons chimiques entre deux atomes voisins. Ainsi, l'analyse de Mulliken identifie tout d'abord la distribution de l'électron de ψ_i en deux types de charge, soit la charge nette $n_{r,i}$ associée à l'orbitale atomique ϕ_r et la charge distribuée $n_{rs,i}$ entre les orbitales atomiques

ϕ_r et ϕ_s ,

$$n_{r,i} = n_i c_{ri}^2 \quad (3.12a)$$

$$n_{rs,i} = 2n_i c_{ri} c_{si} S_{rs} \quad (3.12b)$$

où $n_i = 0$ ou 1 si l'orbitale moléculaire est respectivement vide ou occupée. Ensuite, on considère la molécule dans son ensemble en prenant la sommation de ces charges sur toutes les orbitales moléculaires occupées pour trouver la charge nette n_r sur l'orbitale atomique ϕ_r et la charge de recouvrement n_{rs} entre les orbitales atomiques ϕ_r et ϕ_s ,

$$n_r = \sum_i n_{r,i} \quad (3.13a)$$

$$n_{rs} = \sum_i n_{rs,i} \quad (3.13b)$$

La dernière étape de l'analyse de Mulliken consiste à déterminer la charge sur chacun des atomes plutôt que sur la base des orbitales atomiques. Pour évaluer la charge n_A d'un atome A de la molécule, on somme sur l'ensemble des charges nettes n_r des orbitales atomiques centrées sur l'atome A et on y rajoute la moitié des charges de recouvrement n_{rs} qui leur sont associées,

$$n_A = \sum_{r \in A} n_r + \frac{1}{2} \sum_{(r>s) \in A} \sum_{s \in A} n_{rs} \quad (3.14)$$

Ce partage en deux moitiés égales de la charge de recouvrement est un choix arbitraire et demeure la principale faiblesse de l'analyse de Mulliken. D'autres méthodes semblent améliorer les résultats obtenus par l'analyse de Mulliken en proposant une répartition de la charge de recouvrement plus réaliste.[140] Néanmoins, l'analyse de Mulliken demeure une approche simple qui décrit généralement assez bien la direction et la grandeur du transfert de charge. Une alternative plus rigoureuse consiste à dériver la charge atomique à partir du potentiel électrostatique qui est décrit en tout point de l'espace.[141]

Lors d'une chimisorption d'une molécule sur une surface métallique, le transfert de charge résulte habituellement d'un mélange complexe entre les états moléculaires et les états atomiques de la surface. Cette hybridation d'états peut être directement observée à partir de la densité d'états (DOS) de l'interface molécule-métal. À l'aide de calculs DFT, les valeurs propres ϵ_i des équations de Kohn-Sham peuvent être utilisés pour évaluer la densité d'états totale (DOS) d'un système en fonction de l'énergie E ,

$$\text{DOS}(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i) \quad (3.15)$$

Il est possible d'évaluer la densité d'états d'un atome A du système (PDOS) en projetant la fonction ψ_i sur les orbitales atomiques ϕ_r de l'atome A ,

$$\text{PDOS}(E) = \sum_i \sum_{r \in A} \langle \psi_i | \phi_r \rangle \langle \phi_r | \psi_i \rangle \delta(E - \epsilon_i) \quad (3.16)$$

Les diagrammes de DOS et PDOS calculés à partir des équations (3.15) et (3.16) se présentent comme une sommation d'états discrets. Afin de comparer ces spectres théoriques avec ceux expérimentaux, tels des spectres UPS, IPES ou STS, on applique habituellement une convolution d'une fonction gaussienne ou lorentzienne voire un mélange des deux au spectre théorique qui élargit les pics discrets. Les diagrammes de DOS et PDOS présentés dans cette thèse ont été convolués avec une fonction gaussienne.

3.2 Simulations STM

La synthèse d'images STM est un outil théorique qui facilite l'investigation des états quantiques et de la structure atomique des interfaces molécule-métal. Même si des calculs DFT fournissent efficacement une partie de ces informations, ils ne tiennent généralement pas en compte de l'interaction de la pointe du microscope avec l'échantillon ainsi que du transport électronique qui sont nécessaires à l'interprétation des images STM expérimentales. Habituellement, on aborde la simulation d'images STM soit à l'aide d'une description statique mais précise de la structure électronique de la pointe avec la surface,[142, 143] soit d'une description dynamique mais semi-empirique où la diffusion des électrons entre la pointe et la surface est prise en compte.[144, 145] Pour plus de réalisme, on peut prédire des images STM avec une approche dynamique et quantitative,[146] toutefois les besoins en ressources informatiques et en temps de simulation deviennent très importants, et limitent les études à de petits systèmes comprenant tout au plus quelques dizaines voire centaines d'atomes.

Certains modèles décrivent la propagation des électrons à travers la région tunnel à partir du formalisme de Landauer-Büttiker. Dans ce type de modèle, le STM est constitué de deux électrodes semi-infinies associées à la surface et à la pointe. La jonction tunnel située entre ces deux électrodes consiste en une surface reconstruite déposée à l'électrode du bas et une pyramide de quelques atomes connectée à l'électrode du haut. Le premier des modèles qui fut développé utilise la technique ESQC (*Elastic Scattering Quantum Chemistry*) pour évaluer le courant tunnel.[144, 145] Toutefois, cette technique nécessite que la structure électronique des deux électrodes soit semblable. Ceci implique que celles-ci doivent être de même nature et que la tension appliquée soit faible. En considérant une électrode de surface, la technique ESQC a permis, par exemple, de relever

avec précision des détails dans l'image STM qui sont associés aux sites d'adsorption, comme pour le cas de la molécule de benzène adsorbée sur la surface de Pt(111) présenté dans la Figure 3.3.

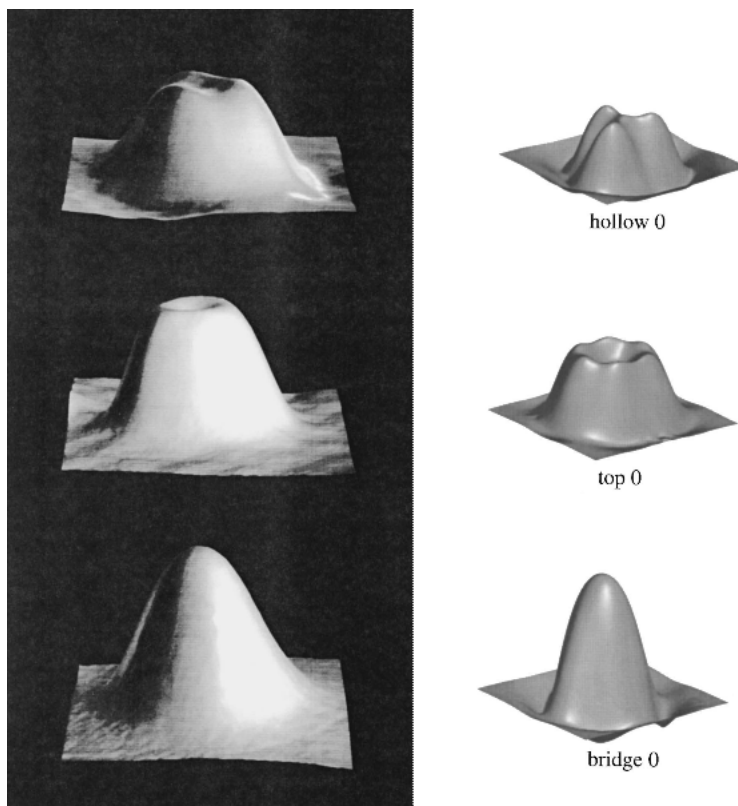


FIGURE 3.3 Images STM du benzène adsorbé sur trois sites d'adsorption d'une surface cristalline de platine Pt(111). De haut en bas, les sites d'adsorption sont respectivement : triple, simple et double. À gauche, on a les images expérimentales [16]. À droite, on a les images théoriques obtenues avec ESQC. (*Reprinted from Ref. 17, Copyright 2011, with permission from Elsevier*)

Le modèle STM développé par Cerdá *et al.* propose une approche moins contraignante et plus générale que la technique ESQC.[147] L'amélioration est rendue possible grâce à l'utilisation de la technique de couplage de surfaces par fonctions de Green qui permet de considérer des électrodes de nature différente pour la pointe et la surface. De plus, le courant tunnel peut être évalué à différentes tensions et permet donc d'évaluer des courbes de spectroscopie STS. Toutefois, il est important de noter que la description de la barrière de potentiel pointe-surface est linéaire, et conséquemment les courbes STS deviennent de moins en moins précises plus la tension s'écarte des faibles valeurs.

Au laboratoire de nanostructures de l'École Polytechnique de Montréal, le logiciel SPAGS-STM (*Strongly Parallel Adaptive Grid Solver – STM*) a été développé afin de prédire des images STM avec différentes approches théoriques tout en mettant l'accent sur des stratégies algorithmiques de haute performance. Dans cette thèse, les images STM sont obtenues à l'aide d'une approche

dynamique et semi-empirique qui utilise le formalisme de Landauer-Büttiker en conjonction avec un hamiltonien EHT dans une base d'orbitales atomiques.[147]

Lorsque les expérimentateurs utilisent un STM pour imager une surface, la pointe du STM balaye habituellement la surface en mesurant le courant tunnel aux positions des points d'une grille cartésienne délimitée dans un domaine donné. En simulation STM, le même principe s'applique généralement et le temps pour générer une image dépend du nombre de points compris dans une telle grille. L'espace entre chaque point de la grille correspond à la résolution de l'image STM et se situe habituellement entre 0.3 et 0.5 Å. Pour première stratégie algorithmique pour le calcul de haute performance, on retrouve la parallélisation qui subdivise l'évaluation du courant tunnel sur les plusieurs processeurs d'un supercalculateur grâce à un schéma de communication maître-esclave.[148] Cette stratégie parallèle peut assez facilement être transposée à des approches théoriques plus sophistiquées qui utilisent, par exemple, un hamiltonien de type DFT. La seconde stratégie complète la première à l'aide du développement d'un mailleur moléculaire adaptatif pour l'imagerie STM qui permet de déterminer où le courant tunnel doit être calculé pour minimiser le nombre de pixel dans le domaine de l'image.[126]

3.2.1 Modélisation de la jonction STM

Dans le cadre théorique utilisé dans le logiciel SPAGS-STM, la représentation atomique du STM est illustrée dans la Figure 3.4. Ce modèle STM se subdivise en différents domaines : la surface reconstruite r , l'apex a de la pointe STM, le massif s associé au substrat et le massif t associé à la pointe STM. La jonction STM correspond au couplage des surfaces r et a , et les massifs s et t sont construits de manière récursive à partir de couches principales (PL) pour créer deux électrodes semi-infinies. L'épaisseur des PL est choisie pour minimiser le couplage entre les PL non-adjacentes de sorte que l'on ne considère que le couplage entre les PL adjacentes.[147, 148]

3.2.2 Évaluation du courant tunnel

Dans un formalisme de Landauer-Büttiker, on suppose que loin de la jonction STM les deux électrodes semi-infinies décrivant la surface et la pointe sont à l'équilibre thermique avec des potentiels chimiques μ_s et μ_t , respectivement. La tension appliquée V entre ces deux électrodes décale les potentiels chimiques telle que, $\mu_s - \mu_t = eV$. Le courant élastique $I(V, \mathbf{r})$ à la jonction STM pour une position spatiale \mathbf{r} s'obtient en intégrant en énergie la fonction de transmission $T(E, V, \mathbf{r})$ à la jonction STM selon une distribution électronique de Fermi-Dirac pour chaque électrode, soit $f(E - \mu_s)$ et $f(E - \mu_t)$,

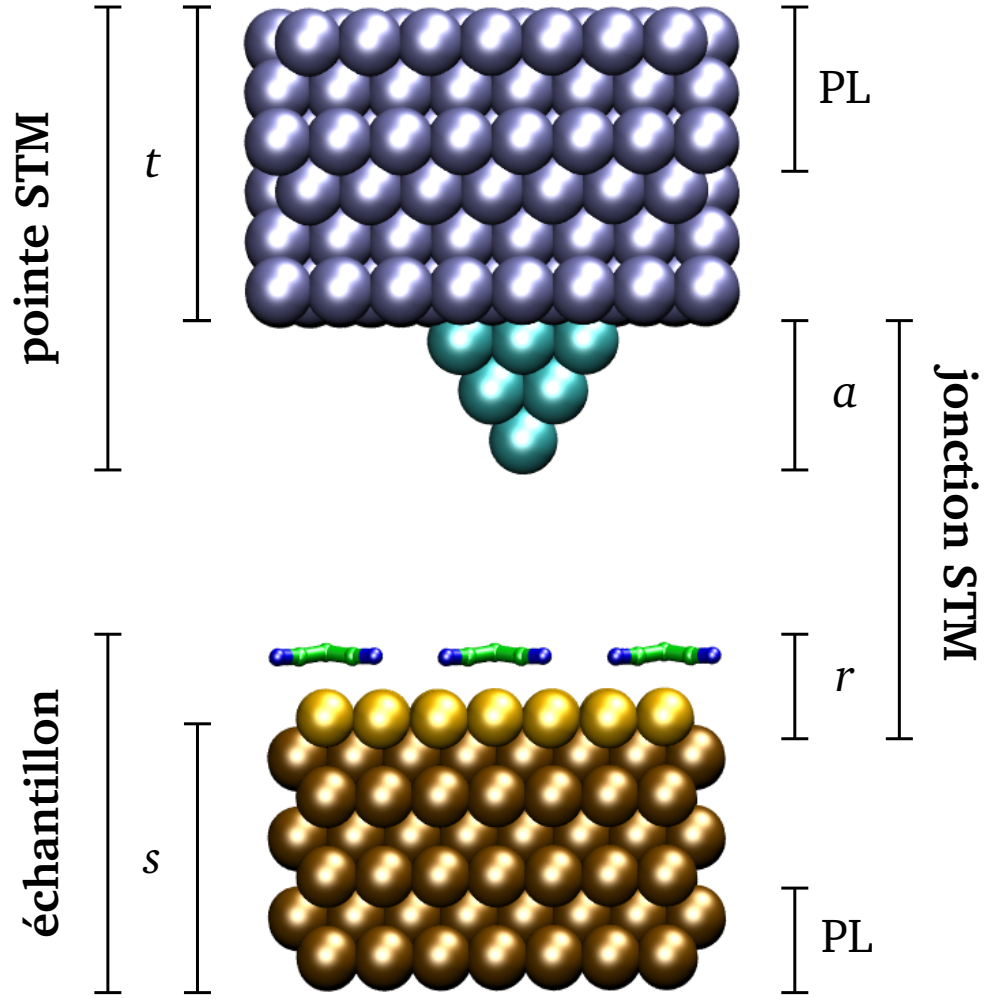


FIGURE 3.4 Dans ce modèle STM, quatre régions sont mises en évidence : les massifs s et t ainsi que les surfaces r et a . La région composée des deux surfaces correspond à la jonction tunnel. Les massifs sont composés de couches principales (PL). Chaque massif est combiné avec une surface pour former une électrode semi-infinie.

$$I(V, \mathbf{r}) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V, \mathbf{r}) [f(E - \mu_s) - f(E - \mu_t)] dE \quad (3.17)$$

La fonction de transmission donne la probabilité qu'un électron à une énergie E quitte la première électrode pour rejoindre la seconde. Dans l'implémentation de GREEN, la fonction de transmission est remplacée par une forme équivalente mais plus compacte,

$$T = \text{Tr}[\Gamma_r G_{ra} \Gamma_a G_{ra}^\dagger] \quad (3.18)$$

où les matrices de contact Γ_r et Γ_a peuvent être interprétées comme les vitesses d'injection de charge à la surface et à la pointe respectivement, tandis que la fonction de Green G_{ra} représente la propagation d'une charge entre la surface reconstruite et l'apex de la pointe STM.

On poursuit avec l'évaluation des fonctions de Green pour l'ensemble du système à l'aide d'une approche récursive. On commence avec l'évaluation indépendante des massifs semi-infinis s et t . Ensuite, on couple la surface reconstruite r avec le massif s , et l'apex a avec t . Finalement, on rapproche les deux électrodes pour évaluer la fonction de Green à la jonction STM.

Pour l'électrode de surface issue du couplage des blocs s et r , la fonction de Green projetée à la surface reconstruite r s'écrit,

$$G_{rr}(E) = [ES_{rr} - H_{rr} - \Sigma_{rsr}]^{-1} \quad (3.19)$$

où E est l'énergie du porteur de charge, et H_{rr} et S_{rr} sont respectivement la matrice hamiltonienne et la matrice de recouvrement intra-PL pour la couche r . Le terme d'auto-énergie (*self-energy*) Σ_{rsr} est obtenu récursivement durant la construction du massif semi-infini s .

Pour l'électrode de la pointe STM, la construction de la fonction de Green projetée sur l'apex a s'obtient se fait de manière similaire,

$$G_{aa}(E) = [ES_{aa} - H_{aa} - \Sigma_{ata}]^{-1} \quad (3.20)$$

Dans ces deux dernières expressions des fonctions de Green, on omet volontairement la dépendance en points k pour alléger les expressions. À l'exception de l'apex a qui est évalué au point Γ , les massifs et la surface reconstruite sont évalués à l'aide d'une technique d'échantillonnage de points k .

Afin de coupler l'électrode de surface avec l'électrode de la pointe STM, on résout l'équation de Dyson pour obtenir la fonction de Green G du système perturbé,

$$G = G^0 - G^0 F G \quad (3.21)$$

où G^0 correspond aux fonctions de Green des électrodes non-perturbées et F correspond à la représentation matricielle de l'équation caractéristique ($F = ES - H$) qui décrit la perturbation apportée au système. En projetant cette équation à la jonction tunnel ra , on peut décrire l'interface

à l'aide de quatre matrices de Green,

$$G_{rr} = [(G_{rr}^0)^{-1} + F_{ra}G_{aa}^0F_{ar}]^{-1} \quad (3.22a)$$

$$G_{aa} = [(G_{aa}^0)^{-1} + F_{ra}G_{rr}^0F_{ar}]^{-1} \quad (3.22b)$$

$$G_{ar} = G_{aa}^0F_{ar}G_{rr} \quad (3.22c)$$

$$G_{ra} = G_{rr}^0F_{ra}G_{aa} \quad (3.22d)$$

On peut simplifier ces expressions en les développant selon l'équation de Dyson et en se limitant à l'approximation au premier ordre,

$$G = G^0 + G^0FG^0 + G^0FG^0FG^0 + \dots \quad (3.23a)$$

$$\approx G^0 + G^0FG^0 \quad (\text{premier ordre}) \quad (3.23b)$$

Ceci permet d'obtenir la fonction de Green G_{ar} approximée telle que,

$$G_{ar} = G_{aa}^0F_{ar}G_{rr}^0 \quad (3.24)$$

En substituant l'équation (3.24) dans l'équation (3.18), la transmission approximée au premier ordre à la jonction STM devient,

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_r(G_{rr}^0F_{ra}G_{aa}^0)\Gamma_a(G_{aa}^0F_{ar}G_{rr}^0)] \quad (3.25a)$$

$$= \text{Tr}[g_a^0F_{ar}g_r^0F_{ra}] \quad (3.25b)$$

où g_a^0 et g_r^0 sont définies respectivement comme les matrices de contact de la pointe et de l'échantillon et sont construites à partir des données du système non-perturbé telles que,

$$g_r^0 = G_{rr}^0\Gamma_rG_{rr}^0 \quad (3.26a)$$

$$g_a^0 = G_{aa}^0\Gamma_aG_{aa}^0 \quad (3.26b)$$

Ces matrices de contact ne dépendent pas de la position de la pointe dans l'espace. Ceci a pour avantage que l'on peut évaluer ces matrices et les emmagasiner sur disque avant même d'exécuter une simulation STM. En effet, c'est uniquement la matrice F_{ar} qui dépend de la position de la pointe STM et qui nécessite une mise à jour durant une simulation STM. Afin de minimiser l'espace mémoire nécessaire au stockage des matrices de contacts, on peut les diagonaliser sous leur forme

spectrale,

$$g_r^0 = \sum_{m_r} |u_{g_r^0}^m\rangle \langle u_{g_r^0}^m| \quad (3.27a)$$

$$g_a^0 = \sum_{m_a} |u_{g_a^0}^m\rangle \langle u_{g_a^0}^m| \quad (3.27b)$$

où les vecteurs propres $|u_{g^0}^m\rangle$ sont sommés selon les valeurs propres m non-nulles (supérieures à une très faible tolérance donnée). Pour une position spatiale \mathbf{r} de la pointe STM, la transmission peut être réécrite différemment mais toujours selon le formalisme de Landauer-Büttiker telle que,

$$T(E, \mathbf{r}) = \sum_{m_r, m_a} |\langle u_{g_a^0}^m | F_{ar}(\mathbf{r}) | u_{g_r^0}^m \rangle|^2 \quad (3.28)$$

3.2.3 Stratégie parallèle

Pour générer des images STM, on a besoin de calculer un courant tunnel à différentes positions qui correspondent aux *pixels* d'une image. Ce courant peut être calculé à partir des équations (3.17) et (3.28) qui permettent deux niveaux de parallélisation. Premièrement, l'évaluation des matrices de contact g_a^0 et g_r^0 peut être subdivisée en énergie. Deuxièmement, la grille de pixels discrétisant le domaine de l'image STM peut être partitionnée. Ces deux aspects du calcul du courant tunnel sont découplés et peuvent être facilement traités à partir d'un protocole de communication MPI (*Message Passing Interface*) lors d'une évaluation en parallèle sur plusieurs processeurs. La Figure 3.5 illustre le schéma de parallélisation maître-esclave qui a été en partie modifié durant cette thèse par rapport à sa structure initiale. À l'origine, on a identifié un manque de robustesse dans notre algorithme parallèle puisque chaque processeur esclave emmagasinait sur son disque dur local l'ensemble des données nécessaires à une simulation STM. Ceci impliquait un transfert de données de très grande taille entre le processeur maître et les processeurs esclaves qui engendrait d'important temps d'attente et de conflits durant la communication MPI. Pour y remédier, nous avons supprimé l'écriture sur disque dur local des esclaves et permis aux esclaves d'accéder directement au disque dur du processeur maître.

Les matrices de contacts, qui sont emmagasinées sous la forme de vecteurs $|u_{g_r^0}^m\rangle$ et $|u_{g_a^0}^m\rangle$, sont d'abord évaluées pour une plage d'énergie dans ce que l'on nomme un « calcul de référence ». Cette plage d'énergie est discrétisée selon une grille d'énergie assez fine pour inclure toutes les tensions nécessaires aux simulations STM subséquentes. Étant donné que l'évaluation des matrices de contact est complètement indépendante en énergie, alors on peut subdiviser cette grille en sous-intervalles d'énergie que l'on distribue parmi les processeurs esclaves. Chaque calcul de référence pour un sous-intervalle est d'abord exécuté sur un processeur esclave différent, puis les portions des matrices de contact ainsi calculées sont écrites sur le disque dur du processeur maître. Une

fois que toutes les portions de matrices sont combinées sur le disque dur, les données nécessaires à une simulation STM sont lues et transférées vers la mémoire à accès direct (RAM) de chaque processeur esclave.

Afin de compléter l'évaluation du courant tunnel, une seconde étape nécessite de calculer les matrices F_{ar} à une position \mathbf{r} correspondant aux coordonnées spatiales d'un pixel de l'image STM. L'évaluation de ces matrices est réalisée dans un « calcul de pixels » qui est indépendant d'une position \mathbf{r} à l'autre. Ceci permet une stratégie parallèle simple, c'est-à-dire que le processeur maître subdivise la grille de pixels de l'image STM à calculer en un sous-domaine de pixels qui est ensuite transmis parmi tous les processeurs esclaves pour effectuer l'évaluation du courant tunnel. Lorsqu'un processeur esclave termine l'évaluation de sa portion d'image, celle-ci est retransmise au processeur maître qui reconstruit l'image STM complète une fois que toutes les portions d'image sont en sa possession.

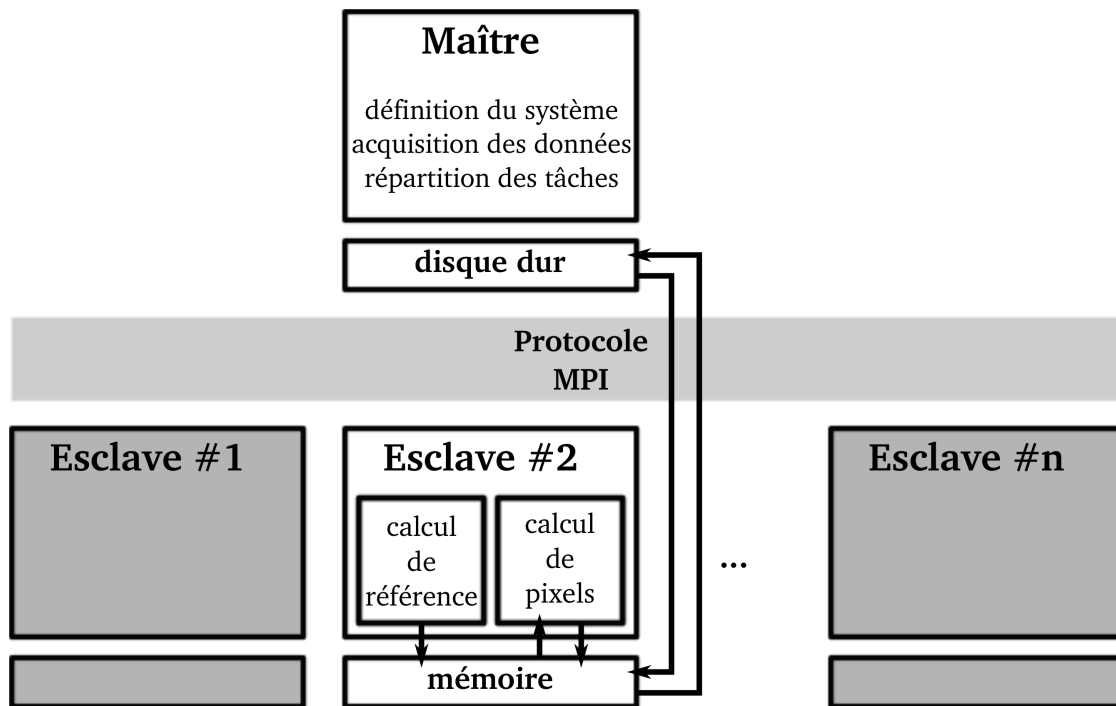


FIGURE 3.5 Diagramme qui présente le schéma de parallélisation maître-esclave. Le processeur maître exécute plusieurs processus : un menu en temps-réel pour modifier les conditions d'imagerie et un gestionnaire d'esclaves qui soumet des tâches et qui reçoit le travail accompli. Les processeurs esclaves peuvent accomplir de tâches : le calcul de référence et le calcul de pixels. Les flèches indiquent comment les données nécessaires aux simulations STM sont échangées entre les processeurs.

3.3 Mailleur adaptatif pour l'imagerie STM

L'une des principales particularités récurrentes en imagerie STM est l'utilisation de la grille carrée qui à la fois définit la résolution de l'image et délimite le domaine où les courants tunnel sont mesurés expérimentalement ou évalués théoriquement. Du point de vue de l'expérimentation, l'utilisation de la grille carrée en imagerie STM est parfaitement justifiée, puisqu' *a priori* la surface étudiée est inconnue et doit être révélée dans un domaine bien précis. Par contre, les images STM produites par simulation sont toujours calculées à partir d'un modèle atomique décrivant les différents adsorbats et la surface métallique, et l'utilisation d'une telle grille carrée n'est plus l'approche optimale pour discrétiser le domaine de l'image. Habituellement, l'analyse d'une image STM se concentre où les contrastes sont de forte intensité et beaucoup moins aux endroits où ils sont faibles ou absents. Conséquemment, une proportion souvent importante des courants tunnel calculés numériquement à l'aide d'une grille carrée est inutile à l'interprétation de l'image. L'évaluation des courants tunnel ou *pixel* de l'image constitue le processus limitatif dans la simulation STM, et le nombre ainsi que la position des pixels doivent être choisis judicieusement. Dans cette thèse, on présente une approche de maillage adaptatif qui réduit significativement la durée d'une simulation STM.[126] Cette méthode itérative dévoile progressivement l'image STM en sélectionnant à chaque itération la position des pixels les plus susceptibles à révéler les contrastes. Ainsi, on obtient une réduction de la durée de la simulation en minimisant le nombre de pixels calculés sans affecter la résolution finale de l'image.

La méthode directe pour calculer une image STM est de transmettre une grille carrée haute résolution au solveur STM qui retourne à chaque nœud de la grille une intensité correspondant à la couleur du pixel. La méthode itérative se distingue par une discrétisation non uniforme de la surface à imager qui se concentre sur les contrastes de forte intensité, et aussi par un rendu progressif de l'image STM. En un premier temps, on génère une image STM à l'aide d'une grille basse résolution. Ensuite, on analyse cette image pour identifier les zones nécessitant un raffinement, et l'on soumet de nouveaux pixels au solveur STM. On répète ce cycle d'analyse d'image et d'évaluation de pixel jusqu'à ce que l'on ait obtenu la résolution désirée. Ainsi, cette méthode comprend à chaque itération une étape additionnelle d'analyse d'image peu coûteuse en temps de calcul qui cible, par exemple, les contrastes associés aux molécules adsorbées et aux défauts de structure.

L'algorithme adaptatif pour l'imagerie STM suscite une étape supplémentaire d'analyse d'image qui fait appel à des notions en détection de contours et sur la méthode de régression quadratique. Celles-ci sont expliquées en détail avant d'élaborer sur le fonctionnement de l'algorithme adaptatif.

3.3.1 Détection de contours

Afin d'identifier les contours des différents contrastes contenus dans une image matricielle (*bitmap*), on applique habituellement des opérateurs bidimensionnels de différences finies. En traitement d'image, ces opérateurs prennent la forme de masques de convolution qu'une fois appliqués amplifient les contours de l'image. Les filtres de Sobel et Canny sont les variantes les plus connues d'un opérateur gradient,[149, 150] tandis que le filtre de Marr-Hildreth est un exemple d'opérateur laplacien.[151] Par ailleurs, ces opérateurs incluent généralement un filtre gaussien pour lisser l'image et ainsi estomper les effets des discontinuités et du bruit auxquels sont sensibles les opérateurs différentiels. Malheureusement, ces masques ne peuvent être utilisés sur des maillages non-structurés, puisqu'ils ne s'appliquent qu'à des grilles cartésiennes. Par contre, on peut y remédier en faisant l'approximation des opérateurs différentiels à l'aide d'une régression quadratique telle que présentée dans la prochaine section. Étant donné la nature des images STM numériques, c'est-à-dire qu'elles ne contiennent ni discontinuités ni bruits numériques, l'analyse d'image ne nécessite donc pas de filtre de lissage.

En fonction de la nature de l'information que l'on désire révéler, le raffinement du maillage s'effectue sur diverses portions d'un contour, telles que les zones d'inflexion ou de forte inclinaison. Une forte valeur du laplacien identifie les zones d'inflexion, tandis qu'un fort module du gradient est relié aux pentes. La Figure 3.6 présente trois modèles de contour typique d'une image STM, ainsi que trois types de discrétisation : le premier met uniformément l'accent sur l'ensemble du contraste, le second sur les frontières du contraste et le troisième sur les zones de plus forte intensité.

3.3.2 Régression quadratique

Dans une grille cartésienne, l'évaluation des dérivées premières et secondes en un nœud quelconque se résout simplement par la méthode des différences finies avec les nœuds voisins. Dans un maillage de Delaunay, le nombre de nœuds voisins et la distance qui les sépare d'un certain nœud sont variables, ce qui complexifie l'utilisation de cette méthode. Une alternative à la méthode des différences finies est de faire l'approximation des dérivées premières et secondes à l'aide d'une régression quadratique.[152] Celui-ci consiste à régresser selon la méthode des moindres carrés une surface quadratique à un sous-maillage Ω_P construit autour du nœud P , pour ensuite évaluer analytiquement les dérivées. La régression est optimale si l'échantillonnage de nœuds est uniformément distribué autour du nœud P , c'est-à-dire que le sous-maillage Ω_P se compose de triangles équilatéraux, mais demeure précise même si les triangles sont obtus et/ou scalènes.

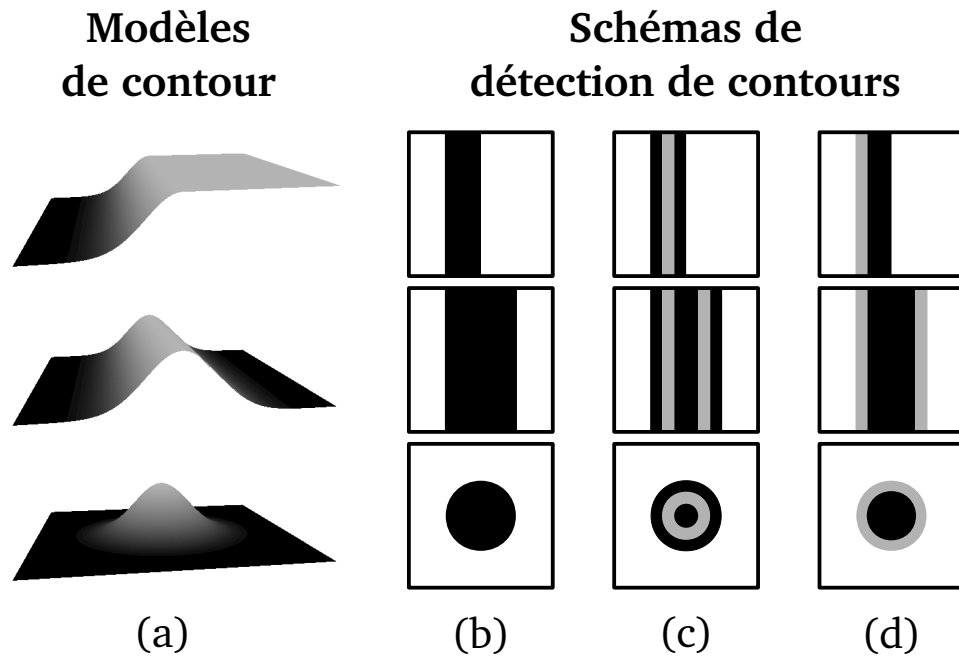


FIGURE 3.6 (a) Trois modèles communs de contour : la marche, le toit et la cloche ; auxquels on applique trois schémas de détection de contours : (b) le schéma uniforme, (c) le schéma de frontière et (d) le schéma d'intensité. Les régions en noir correspondent à la portion du maillage qui nécessite la plus forte densité de nœuds, en gris celle qui en demande moins, et en blanc la portion du maillage hors contraste qui ne demande aucun raffinement.

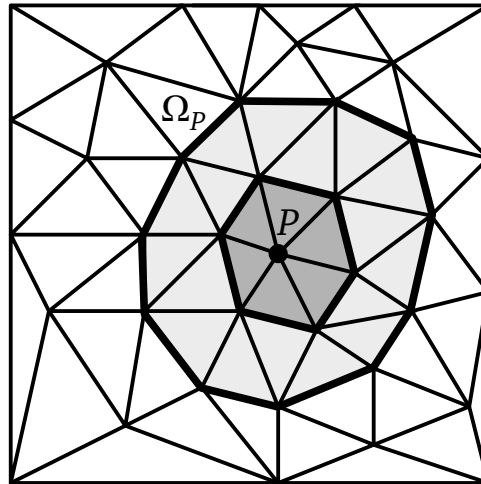


FIGURE 3.7 Le sous-maillage Ω_P est défini par le nœud P et ceux compris sur les deux premiers anneaux qui l'entourent.

Pour un nœud P du maillage, on détermine le sous-maillage Ω_P contenant n nœuds dont P et ses premiers et seconds voisins tel qu'illustré à la Figure 3.7. Le sous-maillage Ω_P se voit ensuite attribué une surface analytique $z(x, y)$ de forme quadratique,

$$z(x, y) = a + bx + cy + dx^2 + exy + fy^2 \quad (3.29)$$

Au sens des moindres carrés, on détermine les coefficients a, b, c, d, e et f qui permettent la régression optimale de la surface analytique $z(x, y)$ au sous-maillage Ω_P . Pour ce faire, on définit le résidu R^2 comme,

$$R^2 \equiv \sum_{i=1}^n [z_i - (a + bx_i + cy_i + dx_i^2 + ex_iy_i + fy_i^2)]^2 \quad (3.30)$$

On minimise le résidu en prenant la dérivée partielle de l'équation (3.30) par rapport à chacun des coefficients. Ceci est équivalent à résoudre un système linéaire à 6 équations et 6 inconnus $(a, b, c, d, e, f)^T$ à l'aide d'une méthode d'algèbre linéaire telle que l'élimination de Gauss-Jordan, [153]

$$\begin{pmatrix} n & \sum x_i & \sum y_i & \sum x_i^2 & \sum x_i y_i & \sum y_i^2 \\ \sum x_i & \sum x_i^2 & \sum x_i y_i & \sum x_i^3 & \sum x_i^2 y_i & \sum x_i y_i^2 \\ \sum y_i & \sum x_i y_i & \sum y_i^2 & \sum x_i^2 y_i & \sum x_i y_i^2 & \sum y_i^3 \\ \sum x_i^2 & \sum x_i^3 & \sum x_i^2 y_i & \sum x_i^4 & \sum x_i^3 y_i & \sum x_i^2 y_i^2 \\ \sum x_i y_i & \sum x_i^2 y_i & \sum x_i y_i^2 & \sum x_i^3 y_i & \sum x_i^2 y_i^2 & \sum x_i y_i^3 \\ \sum y_i^2 & \sum x_i y_i^2 & \sum y_i^3 & \sum x_i^2 y_i^2 & \sum x_i y_i^3 & \sum y_i^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum z_i \\ \sum x_i z_i \\ \sum y_i z_i \\ \sum x_i^2 z_i \\ \sum x_i y_i z_i \\ \sum y_i^2 z_i \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

À partir de l'équation (3.29), on peut maintenant évaluer les dérivées premières au nœud P telles que,

$$\frac{\partial z(x, y)}{\partial x} = b + 2dx_P + ey_P \quad (3.32a)$$

$$\frac{\partial z(x, y)}{\partial y} = c + 2fy_P + ex_P \quad (3.32b)$$

Similairement, les dérivées secondes au nœud P sont,

$$\frac{\partial^2 z(x, y)}{\partial x^2} = 2d \quad (3.33a)$$

$$\frac{\partial^2 z(x, y)}{\partial y^2} = 2f \quad (3.33b)$$

Dans le but d'émuler les filtres typiques pour la détection de contours dans les maillages non-structurés, on doit faire l'approximation des opérateurs de gradient et laplacien. L'opérateur bidirectionnel de gradient, selon les axes x et y , permet d'identifier des contours indépendamment de la direction en considérant son module,

$$\|\nabla z(x, y)\| \equiv \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2} \quad (3.34)$$

Grâce aux équations (3.32), on peut approximer le module de l'opérateur gradient évalué au nœud P tel que,

$$\|\nabla z(x, y)\| \simeq \sqrt{(b + 2dx_P + ey_P)^2 + (c + 2fy_P + ex_P)^2} \quad (3.35)$$

L'opérateur scalaire du laplacien décrit la dérivée seconde d'une surface z dans les directions x et y ,

$$|\mathcal{L}z(x, y)| \equiv \left| \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \right| \quad (3.36)$$

qui est invariant sous rotation et n'est donc pas affecté par l'orientation du contour. L'application de cet opérateur sur une surface quadratique donne l'approximation du laplacien au nœud P tel que,

$$|\mathcal{L}z(x, y)| \simeq |2d + 2f| \quad (3.37)$$

3.3.3 Algorithme de maillage adaptatif

Les images STM obtenues par simulation possèdent des caractéristiques particulières qui doivent être considérées pour le bon fonctionnement de l'algorithme de maillage adaptatif. Premièrement, les images sont composées de contrastes lisses sans discontinuités et autres bruits numériques. Ceci permet une analyse d'image efficace à l'aide d'opérateurs différentiels de premier et second ordre. Deuxièmement, l'évaluation du courant tunnel en un point donné peut se calculer sans connaissance des courants aux points voisins, c'est-à-dire que plusieurs courants tunnel peuvent être calculés indépendamment des uns et des autres sur un ordinateur parallèle, et que les points de sonde peuvent être distribués de manière non-uniforme. Finalement, le processus limitatif en temps de calcul demeure l'évaluation du courant tunnel, ainsi l'algorithme de maillage adaptatif n'empiète pas sur le temps de la simulation.

Les principales étapes de l'algorithme de maillage adaptatif sont présentées dans le diagramme de la Figure 3.8 et aussi sous forme de pseudocode dans la Figure B.1 de l'Annexe B. Tout d'abord, une surface d'un système moléculaire est discrétisée à l'aide d'un maillage initial qui consiste en une grille cartésienne grossière auquel on peut ajouter quelques points correspondants à la position des atomes adsorbés. Pour obtenir une première image STM, le courant tunnel est mesuré simultanément sur chacun des nœuds du maillage initial à l'aide d'un ordinateur parallèle. Étant donné que le courant tunnel calculé peut être sondé n'importe où sur la surface, le rendu de l'image se fait à partir d'un maillage non-structuré. Ce maillage est construit selon la méthode de triangulation de Delaunay et utilise un algorithme incrémental d'insertion de points qui est décrit sous forme de pseudocode dans la Figure B.3 de l'Annexe B. Pour identifier les zones d'intérêts de l'image STM, le maillage avec est analysé selon l'intensité de chaque nœud par détection de contours. Suite à la détection de contours, un poids est assigné à chaque triangle pour identifier lesquels seront raffinés à leur centre de masse pour améliorer la résolution de l'image. Un cycle adaptatif se poursuit jusqu'à ce que la résolution finale de l'image est atteinte.

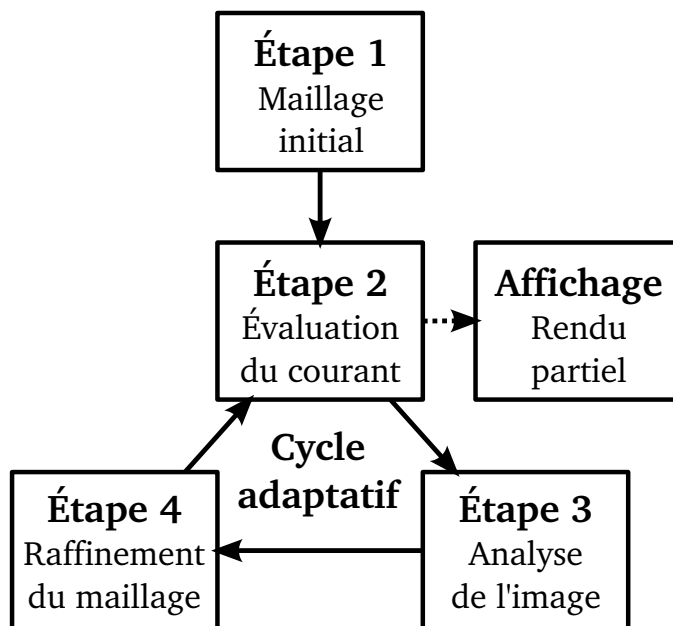


FIGURE 3.8 Diagramme qui illustre les principales étapes de l'algorithme d'adaptation du maillage : l'évaluation des courants tunnel sur un maillage initial, ensuite l'analyse d'image et la génération d'un nouveau maillage contenant les prochaines positions de la surface à évaluer. Les étapes du cycle adaptatif sont répétées jusqu'à ce que la résolution finale du maillage est atteinte. À chaque évaluation du courant tunnel, un rendu partiel de l'image est disponible.

Étape 1 – Maillage initial

La première étape avant que débute le cycle adaptatif consiste à générer un maillage initial avec certaines propriétés. Premièrement, quelques nœuds sont uniformément distribués selon une grille

cartésienne sur l'ensemble de la surface étudiée afin d'éviter que des contrastes soient ignorés au moment de l'analyse d'image. Deuxièmement, la densité de nœuds peut être augmentée dans les régions plus susceptibles de contenir du contraste. Les images STM reflètent les propriétés électroniques des atomes en surface plutôt que sur la position de ceux-ci, toutefois, lorsqu'on étudie un système moléculaire, il est raisonnable de mettre de l'emphase sur les molécules. Afin que l'algorithme de maillage adaptatif soit avantageux par rapport à l'utilisation d'une seule grille haute résolution, il faut que la résolution initiale soit significativement plus grossière que la résolution finale de l'image qui peut atteindre en expérimentation une valeur d'environ 2 \AA . Par contre, si le maillage initial est trop grossier, certains contrastes risquent d'être omis lors de la détection de contours et l'image finale sera incomplète. La résolution du maillage initial est donc obtenue de manière heuristique en se basant sur les connaissances préliminaires du système étudié pouvant informer sur la taille des contrastes attendues. À titre d'exemple, la Figure 3.9 présente un système moléculaire donné en entrée dont le domaine à imager est de $10 \times 10 \text{ \AA}$ et la distance la plus longue entre deux atomes intramoléculaires est d'environ 4 \AA . Dans cet exemple, il est raisonnable de combiner une grille cartésienne de 1 \AA de résolution avec un nœud sur chacun des atomes de carbone et d'hydrogène de la molécule de benzène.

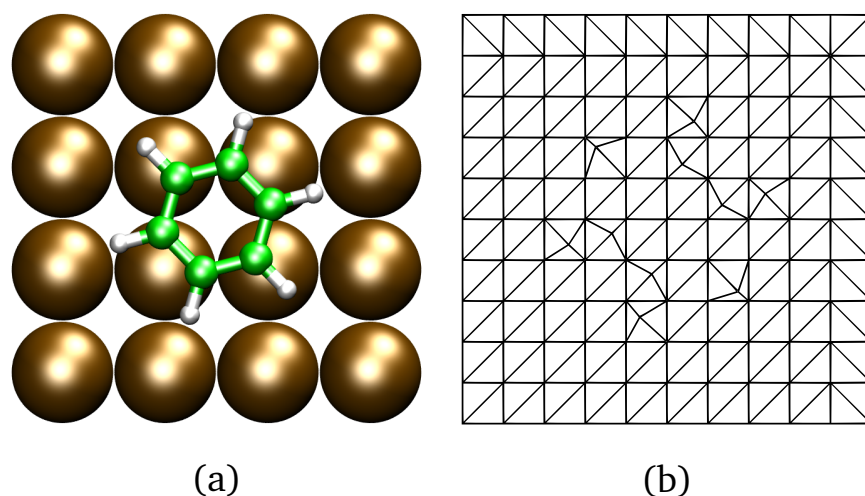


FIGURE 3.9 (a) Le système donné en entrée à la simulation est une molécule de benzène adsorbée sur une surface de Cu(100). (b) Le maillage initial se compose d'une grille cartésienne de 1 \AA de résolution et un nœud est ajouté sur chacun des atomes qui composent la molécule. Le domaine de l'image à calculer est de $(10 \times 10) \text{ \AA}^2$. (*Reprinted from Ref. 126, Copyright 2011, with permission from Elsevier*)

Étape 2 – Évaluation du courant

Le module de mailleur moléculaire pour l'imagerie est indépendant du type de solveur, tant que les images produites respectent les conditions d'image lisse et sans bruit décrites précédemment. Dans cette thèse, la technique numérique utilisée pour prédire les images STM suit une approche de fonctions de Green dans un formalisme de Landauer-Büttiker et utilise un hamiltonien semi-empirique issu de la généralisation des paramètres Hückel étendus.[43, 147, 154] Cette technique est décrite en détail à la Section 3.2.2.

Étapes 3 et 4 – Analyse de l'image et raffinement du maillage

Pour déterminer l'emplacement des prochains courants tunnel à calculer, on débute avec l'analyse de l'image par détection de contours et on poursuit avec le raffinement du maillage; ces deux étapes sont présentées sous forme de pseudocode dans la Figure B.2 de l'Annexe B. La procédure à suivre durant ces étapes utilise des critères de convergence qui dépendent du schéma de détection de contours et de la résolution effective du maillage. Pour une grille cartésienne, la notion de résolution se résume à l'aire d'un élément carré, toutefois pour un maillage non-structuré et non-uniforme, cette notion se complexifie. Pour aborder ce problème, on définit une résolution effective comme la moyenne des aires de triangles se trouvant dans les régions de forte densité de nœuds. En d'autres mots, on considère qu'un maillage adapté est de résolution similaire à celle d'une grille cartésienne lorsque la moyenne des aires des plus petits éléments triangles égale la moitié de l'aire d'un élément carré. À mesure qu'évolue le cycle adaptatif, la résolution effective du maillage adapté s'accroît et l'analyse différentielle de l'image par régression quadratique se précise, et les critères de convergence sont ajustés en conséquence d'une nouvelle étape de raffinement.

Le choix des triangles qui doivent être adaptés dépend en bonne partie des critères de convergence qui varient à mesure que l'image se raffine. Au début de chaque synthèse d'image, certaines valeurs sont fixées : le nombre d'étape de raffinement n_{raff} et les valeurs initiales et finales des critères de convergence. À chaque étape de raffinement, les critères de convergence présentés dans le Tableau 3.1 s'incrémentent de façon linéaire ou quadratique. Étant donné que les approximations différentielles s'améliorent à mesure que le maillage se raffine, les critères associés au gradient et au laplacien deviennent alors plus restrictifs plus la simulation est avancée.

Ainsi, à la fin de chaque cycle d'adaptation non-convergé, une liste de nouveaux nœuds est envoyée au solveur de courant tunnel. Pour que le mailleur soit compatible avec un solveur parallèle, il est important de s'assurer que cette liste de nouveaux nœuds contiennent plus de points à évaluer qu'il n'y ait de processeurs esclaves. Dans le cas contraire, un débalancement de tâches se produit et plusieurs processeurs esclaves peuvent se retrouver sans travail, réduisant ainsi les performances

TABLEAU 3.1 Ajustement des critères de convergence

Critères de convergence ^a	Valeurs initiales et finales	Incrémentation
a_{\min}	$a_{\min}^i \geq a_{\min}^f$	quadratique
L_1	$L_1^i \leq L_1^f$	linéaire
G_1	$G_1^i \leq G_1^f$	linéaire
L_2	$L_2^i \leq L_2^f$	linéaire
G_2	$G_2^i \geq G_2^f$	linéaire

a. où a_{\min} est l'aire minimale d'un triangle, L_1 et G_1 sont respectivement les limites inférieures du laplacien et du module du gradient pour les schémas de frontière et d'intensité, L_2 et G_2 sont respectivement la limite inférieure du laplacien et la limite supérieure du module du gradient pour le schéma de frontière.

du solveur parallèle. Afin d'y remédier, on effectue une nouvelle étape de raffinement pour ajouter plus de nœuds à la liste. Cette dernière étape est répétée jusqu'à ce que le nombre minimal de nœuds nécessaire pour éviter un débalancement de tâches soit atteint.

Affichage par rendu progressif

La synthèse d'une image STM peut s'effectuer sur plusieurs minutes avant d'atteindre l'étape finale d'adaptation. À chaque itération du cycle adaptatif, l'image se raffine de plus en plus et un rendu partiel est disponible afin de visualiser l'état actuel de la simulation. Grâce à une utilisation de critères de convergence qui varient en fonction de l'étape de raffinement, on obtient une image qui change progressivement de basse à haute résolution sur l'ensemble du domaine d'imagerie. Sans cette variation des critères de convergence, un effet indésirable peut se produire, soit que la génération de maillage se concentre sur une seule portion du contraste avant de s'attaquer aux autres. Ce raffinement local découvre séquentiellement détail après détail, plutôt que révéler graduellement l'ensemble de l'image.

La notion de rendu progressif est illustrée dans la Figure 3.10 grâce à une série de maillages intermédiaires obtenus à la fin de quatre cycles différents d'adaptation. Chacun de ces maillages est accompagné d'une image 2D et 3D pour illustrer la qualité de celles-ci par rapport à l'image de référence obtenue à partir d'une grille à haute résolution. La méthode pour comparer une image intermédiaire est décrite en Annexe B. Grâce à cette méthode, on évalue pour chaque image intermédiaire le ratio signal sur bruit (PSNR) exprimé en décibel (dB) qui indique que l'image est de meilleure qualité plus cette valeur est élevée. À la 1^{re} itération, on note qu'une image obtenue à partir du maillage initial donne aperçu grossière (PSNR = 48.3 dB) de la solution finale avec seulement 131 nœuds. Malgré que cette dernière image soit de faible qualité, elle procure assez d'information pour que l'analyse d'image soit efficace et permette d'ajouter de nouveaux nœuds au maillage. Dès la 4^e itération, l'ensemble du contraste est complètement recouvert d'une faible

densité de nœuds. Ensuite, le maillage poursuit une succession de raffinement jusqu'à ce que la résolution visée soit atteinte à la dernière et 13^e itération. Dans cette succession de maillages adaptés, on remarque dès la 8^e itération qu'un maillage nécessitant seulement 532 évaluations de courant tunnel révèle une image de très bonne qualité (PSNR = 56.9 dB).

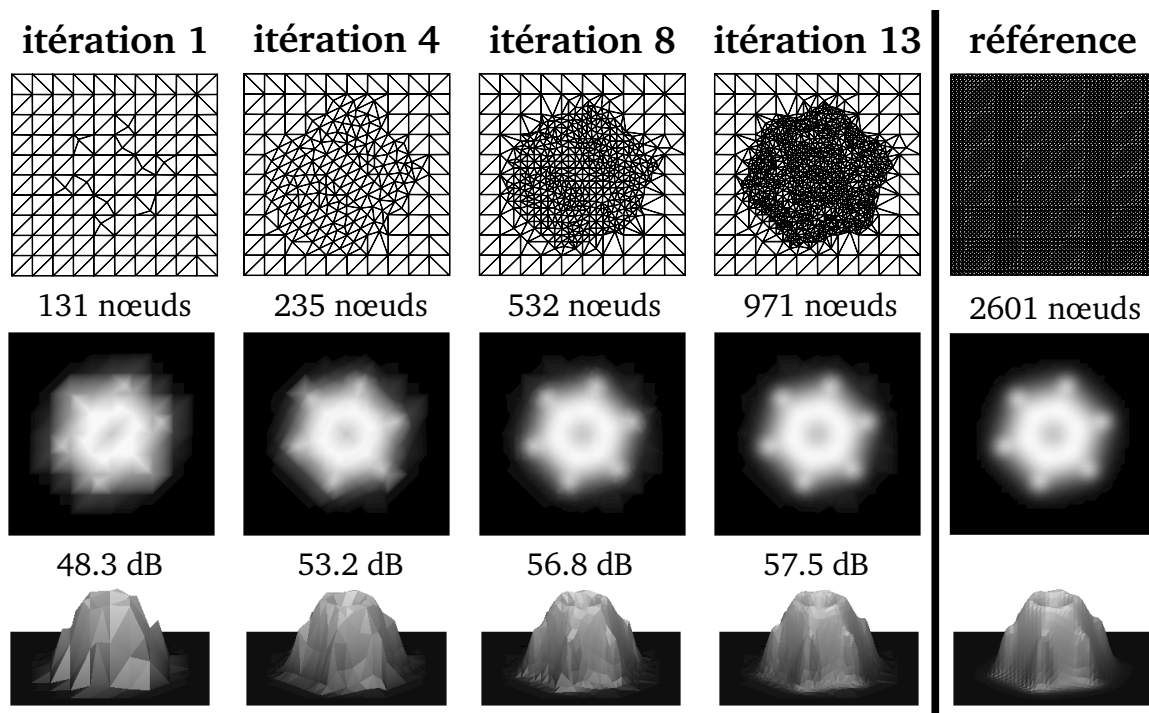


FIGURE 3.10 Variation de la qualité d'image en fonction du nombre de nœuds dans les étapes intermédiaires de l'adaptation de maillage par rapport à une image référence obtenue avec une grille cartésienne à haute résolution (0.2 \AA et 2601 nœuds). La solution de l'image est obtenue à partir d'un solveur qui attribue une cloche gaussienne à chaque atome du benzène. À l'itération 1, on montre le maillage initial qui combine une grille cartésienne à 1 \AA de résolution et un nœud sur chaque atome du benzène. Les itérations 4 et 8 sont des maillages intermédiaires, et l'itération 13 correspond à la solution adaptée finale. Le domaine de l'image est de $(10 \times 10) \text{ \AA}^2$. (*Reprinted from Ref. 126, Copyright 2011, with permission from Elsevier*)

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré que les calculs DFT à l'aide d'une fonctionnelle LDA conviennent à l'évaluation de systèmes molécule-métal, surtout dans l'optique de déterminer la géométrie de la structure atomique, la nature des orbitales frontières et le transfert de charge partielle. La simulation d'image STM permet quant à elle de comparer directement les résultats théoriques avec ceux expérimentaux. Plusieurs détails ont été fournis sur le module de maillage adaptatif pour

l'imagerie STM de haute performance. Ce dernier module a été un développement algorithmique important durant cette thèse.

CHAPITRE 4

RECONSTRUCTION MASSIVE À L'INTERFACE MOLÉCULE-MÉTAL : TCNE SUR CU(100)

Ce chapitre fait état d'une collaboration étroite que nous avons eu avec le laboratoire du Professeur Michael F. Crommie du département de physique de l'Université de Californie à Berkeley. L'équipe du Prof. Crommie a obtenu des résultats de microscopie STM sur le système TCNE/Cu(100) que nous avons discuté au Chapitre 2, et pour lesquels nous avons entrepris une étude théorique plus approfondie à l'aide de calculs DFT et de simulations STM afin d'éclaircir les points encore incompris de cette étude expérimentale. Dans ce travail, nous avons pu montrer que l'imagerie STM peut nous permettre de faire la distinction entre deux mécanismes d'adsorption plausibles du TCNE sur la surface de Cu(100). Les résultats de ce travail furent publiés dans le journal *Physical Review Letters*, une copie de la publication se trouve à l'Annexe D.

Le contenu du présent chapitre constitue en quelque sorte une version française de cette dernière publication Réf. 155 auquel nous avons ajouté différents éléments de détails dans la discussion.

4.1 Sommaire

On a étudié l'interaction entre une molécule fortement électrophile, le TCNE, et la surface de Cu(100) à l'aide de calculs DFT et de simulations STM. On a considéré deux différents mécanismes d'interaction du TCNE avec le Cu(100) ; le premier fait intervenir une reconstruction importante de structure alors que le deuxième implique la participation d'atomes de Cu mobiles sur la surface qui favorisent l'assemblage du TCNE en surface. Bien que les calculs DFT réalisés semblent plutôt favoriser le deuxième mécanisme, l'accord entre les images issues des simulations STM et celles expérimentales a permis d'identifier le premier mécanisme comme étant le plus plausible. Les résultats des calculs DFT et des simulations STM s'accordent également pour montrer l'importance cruciale du transfert de charge sur les propriétés structurales et électroniques du système TCNE/Cu(100).

4.2 Introduction

La molécule de TCNE, grâce à sa qualité d'accepteur d'électron, est un candidat idéal pour la fabrication d'aimants moléculaires. D'ailleurs plusieurs complexes $M[\text{TCNE}]_x$, où M est un

atome métallique paramagnétique, conservent leur propriété magnétique jusqu'à des températures supérieures à 400 K.[28, 30, 156, 157] Toutefois, une recherche significative à propos de la caractérisation structurale est nécessaire pour comprendre la description des interactions des molécules à fort transfert de charge avec les surfaces métalliques. Plusieurs études dont certaines récentes sur l'adsorption des molécules de TCNE et F4-TCNQ sur des surfaces métalliques de Cu(111)[118, 158] et Au(111)[122, 159] révèlent l'existence d'une forte adsorption des espèces qui s'accompagne d'une grande variation de charge observée à l'interface. Dans une étude où l'on compare l'adsorption du TCNE sur différents métaux nobles, on remarque que les molécules de TCNE s'auto-assemblent en chaîne sur la surface de Cu(100). De plus, les images STM montrent des protrusions additionnelles et des tranchées sombres que les auteurs interprètent comme une reconstruction de la surface de cuivre.[122]

Dans ce chapitre, on présente les résultats de calculs DFT et de simulations STM en conjonction avec les images STM expérimentales sur les propriétés structurales et électroniques des molécules de TCNE adsorbées sur la surface Cu(100). On montre que le TCNE est fortement adsorbé sur la surface, et que celle-ci engendre une reconstruction massive de la surface où certains atomes de Cu sont partiellement extraits de la surface par la molécule. Par ailleurs, on identifie la présence de pics de résonance sous le niveau de Fermi que l'on associe à la HOMO et à la LUMO du TCNE.

4.3 Méthodologie

La préparation d'échantillon et les images STM expérimentales utilisées dans cette thèse ont été réalisées au laboratoire du Professeur Michael F. Crommie à l'Université de Californie à Berkeley. Les expériences ont été réalisées sous un vide ultra-poussé (UHV) à l'aide d'un STM maison qui opère à une température de 7 K. Le substrat de Cu(100) a été nettoyé avant la déposition des molécules à l'aide d'une procédure standard de pulvérisation et de recuit. Un cristal de TCNE avec une pureté de 99% est nettoyé par une succession d'échange de gaz d'argon avant sa déposition *in situ* par évaporation sur le substrat. Après la déposition, l'échantillon est transféré *in situ* dans la chambre sous vide du STM cryogénique. Les images STM ont été obtenues en mode topographique en faisant varier la hauteur de la pointe STM en Pt/Ir pour maintenir un courant tunnel constant.

Les calculs DFT de structure électronique ont été réalisés dans l'approximation de la densité locale (LDA)[133] grâce au logiciel SIESTA.[160] Pour les électrons de cœur, des pseudopotentiels suivant un schéma Troullier et Martin [161] ont été utilisés avec une correction relativiste pour les atomes de Cu. Pour la représentation des électrons de valence, on utilise une base atomique étendue de type double- ζ polarisé. La chaîne unidimensionnelle de TCNE a été construite périodiquement à partir d'une supercellule, illustré par un encadré rouge dans la Figure 4.1(a), contenant une molécule de TCNE est d'une surface de Cu(100) comptant trois couches contenant chacune 3×8 atomes de Cu.

Cette cellule unitaire de surface de taille 3×8 considère une grille Monkhorst-Pack de points k de taille $5 \times 5 \times 1$ pour les calculs DFT, tandis que pour les simulations STM, la grille des points k est définie par un rayon de coupure à 90 Å. Tous les atomes du système ont été permis de se relaxer géométriquement à l'exception des atomes de Cu contenus dans la couche du bas. Les géométries ont été optimisées à l'aide d'un schéma de Broyden jusqu'à ce qu'une tolérance de 10^{-3} Ry/Bohr fût atteinte. Pour chaque système à l'étude, les calculs de structure électronique procurent les énergies d'adsorption et de déformation, la DOS et les PDOS, l'analyse de population de Mulliken ainsi que la densité de charge. Les simulations STM ont été réalisées à l'aide de notre logiciel SPAGS-STM pour les images en mode topographique.[126, 148] Les simulations STM effectuées avec une pointe de platine ou d'iridium ont mené à des images similaires. Le courant tunnel a été calculé à partir d'une approche dynamique basée sur le formalisme de Landauer-Büttiker[154] en utilisant un hamiltonien de type EHT paramétrisé à l'aide de calcul DFT.[147]

4.4 Résultats et discussion

Comme point de départ, on a judicieusement placé la molécule de TCNE sur un site d'adsorption hautement symétrique de la surface de Cu(100). Dans la Figure 4.1(a), on remarque que l'optimisation de la géométrie par un calcul DFT-LDA révèle que l'assemblage en chaîne du TCNE induit une reconstruction massive de la couche supérieure de la surface de Cu(100), et ce plus dramatiquement à l'endroit où s'établissent les liaisons Cu-N. À partir de la Figure 4.1(a) qui présente le « modèle reconstruit », on peut identifier trois types d'atomes de Cu impliqués dans le processus de reconstruction : l'atome « 1 » est enfoncé de 0.3 Å sous le plan de la surface, l'atome « 2 » s'extrait de 1.3 Å au-dessus du plan et finalement l'atome « 3 » ouvre une tranchée par un glisse latérale de 1.0 Å vers l'intérieur de la chaîne et s'élève de 0.3 Å au-dessus du plan. La distance entre deux atomes « 2 » est de 7.7 Å le long de la chaîne et de 6.6 Å dans la direction perpendiculaire à la chaîne. La différence d'énergie entre la surface reconstruite et celle complètement plane sans la présence de TCNE est de 3.55 eV, c'est-à-dire environ 1.78 eV par atome de Cu extrait. Une forte interaction entre l'adsorbat et le substrat peut parfois induire une reconstruction à l'échelle du nanomètre.[162] Par exemple, une molécule de $C_{90}H_{98}$ au pied d'une marche monoatomique d'une surface de Cu(110) est utilisée pour fabriquer une électrode de taille moléculaire.[87] Dans un autre exemple, le retrait d'un assemblage de molécule de $C_{60}H_{66}$ dévoile l'emplacement de tranchées causées par l'adsorption.[89] Le facetage de surfaces métalliques causé par l'adsorption d'une monocouche de C_{60} a aussi été rapporté.[90–92]

Sur la surface de Cu(100) reconstruite étudiée, la molécule de TCNE est fortement liée aux atomes de Cu. L'énergie nécessaire pour dissocier le complexe TCNE/Cu(100) en espèces individuelles mais non relaxées est de 6.60 eV. La molécule de TCNE dans sa géométrie d'adsorption se retrouve

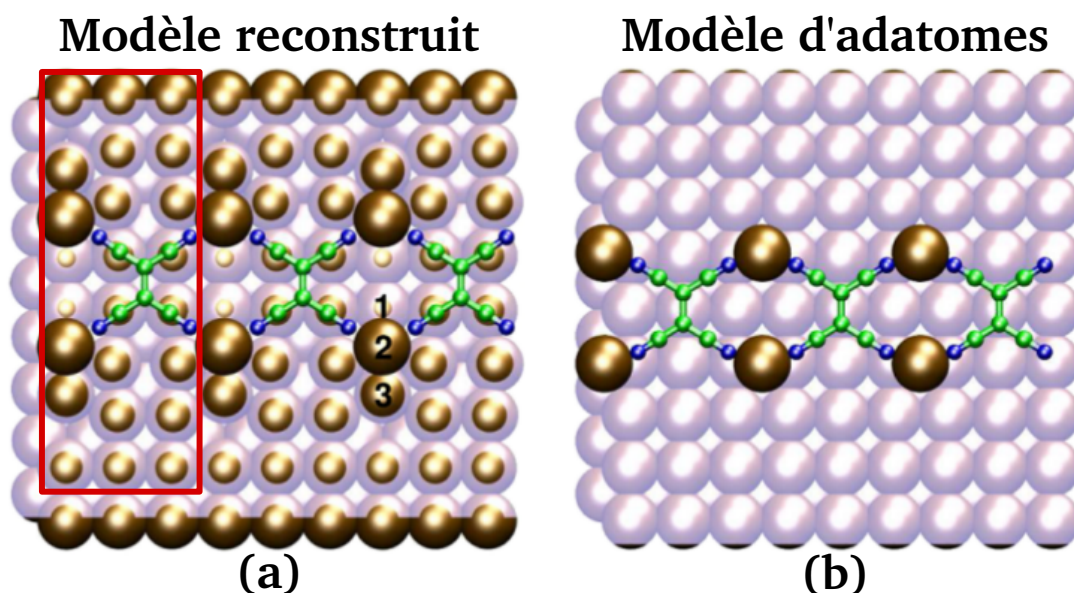


FIGURE 4.1 Structures optimisées par calcul DFT-LDA d'un système comportant une chaîne de TCNE sur une surface de Cu(100) selon (a) le modèle reconstruit et (b) le modèle d'adatoms. Les plans transparents utilisés servent à mettre en évidence l'amplitude de la reconstruction de la couche supérieure de la surface métallique. Un encadré rouge illustre la supercellule utilisée lors des calculs périodiques. (From Ref. 155. Copyright 2011 by The American Physical Society.)

significativement déformée par rapport à sa forme gazeuse. On associe à cette déformation moléculaire une énergie de 0.71 eV. Ainsi, l'énergie minimale nécessaire pour obtenir cette reconstruction de surface revient à $(3.55 + 0.71) \text{ eV} = 4.26 \text{ eV}$, ce qui demeure 2.34 eV inférieur à l'énergie de dissociation du complexe TCNE/Cu(100). On peut calculer ces énergies avec plus de précision en considérant une méthode d'approximation du gradient généralisé (GGA) accompagné d'une correction pour tenir compte de l'erreur de superposition de bases (BSSE).[163] Toutefois, lorsque l'on compare des valeurs relatives en énergie, les valeurs obtenues en LDA donnent une description physique appropriée. De plus, on constate que la déformation associée à la géométrie du TCNE adsorbé abaisse la séparation HOMO-LUMO de 2.61 eV à 1.98 eV.

Même si les calculs DFT-LDA d'optimisation de géométrie de la chaîne de TCNE sur la surface de Cu(100) suggèrent une reconstruction de l'interface, un tout autre mécanisme d'auto-assemblage peut être envisagé. En effet, il a été discuté que des adatoms de Cu peuvent diffuser facilement le long des marches atomiques des terrasses de Cu(100).[164] Ces adatoms de Cu peuvent se connecter aux molécules et promouvoir une structure moléculaire ordonnée à partir d'un assemblage supramoléculaire coordonné.[96] Afin de traiter cette possibilité d'auto-assemblage pour la chaîne de TCNE sur le Cu(100), on a aussi réalisé des calculs DFT-LDA sur l'adsorption du TCNE avec quatre adatoms de Cu localisés sur des sites d'adsorption quadruple de la surface de Cu(100). La géométrie d'adsorption calculée pour ce système que l'on nomme « modèle d'adatoms » est présentée dans la Figure 4.1(b). Dans ce cas, la surface demeure plane sans être reconstruite, et

les adatoms quittent leur position quadruple pour établir une liaison covalente avec les groupes nitriles de la molécule. La structure de l'interface molécule-métal du modèle d'adatoms montre que la distance entre deux adatoms de Cu est de 7.7 Å le long de la chaîne et de 5.4 Å dans la direction perpendiculaire à la chaîne. Cette dernière étant significativement plus courte de 1.2 Å que la distance équivalente dans le modèle reconstruit. De plus, l'énergie de dissociation verticale pour ce complexe est de 7.67 eV, ce qui suggère que le TCNE est plus fortement lié à la surface que dans le modèle reconstruit.

Même si l'exclusion de l'un de ces modèles d'adsorption est difficile à faire sans investiguer la cinétique des processus en jeu, on peut tenter de discriminer entre les deux modèles en étudiant les ressemblances des images STM théoriques avec celles expérimentales. L'image STM expérimentale présentée dans la Figure 4.2(a) d'une chaîne de TCNE sur une surface de Cu(100) contient trois contrastes caractéristiques qui peuvent être décrits comme suit : (1) chaque molécule de TCNE apparaît comme une large protrusion allongée le long du lien C=C complétée par quatre faibles lobes près des groupes nitriles, (2) de petites protrusions qui apparaissent sporadiquement en bordure de la chaîne que l'on assume provenir soit d'atomes de Cu partiellement extraits selon le modèle reconstruit ou soit d'adatoms de Cu selon le second modèle, et (3) des tranchées sombres qui se forment en bordure extrême de la chaîne près des atomes partiellement extraits ou des adatoms. À noter que les petites protrusions sont absentes environ 10% du temps, ce qui suggère que la reconstruction ou la diffusion d'adatoms est un processus thermiquement activé qui n'a pas encore atteint l'équilibre. La présence de défauts, même si elle n'est que rarement observée dans la partie expérimentale de ce travail, peut aussi contribuer à l'absence de ces petites protrusions.

La simulation STM du modèle reconstruit sondé à l'aide d'une pointe de Pt(111) est présentée dans la Figure 4.2(b). L'image STM théorique reproduit correctement les deux premiers contrastes caractéristiques, mêmes si les lobes et les petites protrusions apparaissent quelque peu diffus. Le troisième contraste caractéristique, les tranchées sombres, est moins intense mais demeure tout de même présent dans l'image théorique. De plus, on observe clairement à partir de la représentation de la densité électronique une chute près des atomes de Cu partiellement extraits (voir la Figure 4.2(c)). Cette chute dans la densité électronique correspond exactement à la position des tranchées sombres. En tout ou partie, les principaux contrastes caractéristiques de l'expérience sont très bien reproduits par la simulation. À titre de comparaison, on présente l'image STM théorique pour le modèle d'adatoms dans la Figure 4.2(d). Même si pour ce modèle l'image STM théorique semble reproduire qualitativement deux principaux contrastes, c'est-à-dire la protrusion centrale et les petites protrusions en bordure de la chaîne, aucune tranchée n'est observée. Ainsi, un contraste caractéristique est manquant de l'image théorique pour le modèle d'adatoms.

On termine cette comparaison d'images STM avec une analyse quantitative des contrastes observés (voir les flèches rouges dans la Figure 4.2). La distance entre deux protrusions est de 7.7 ± 0.1 Å le

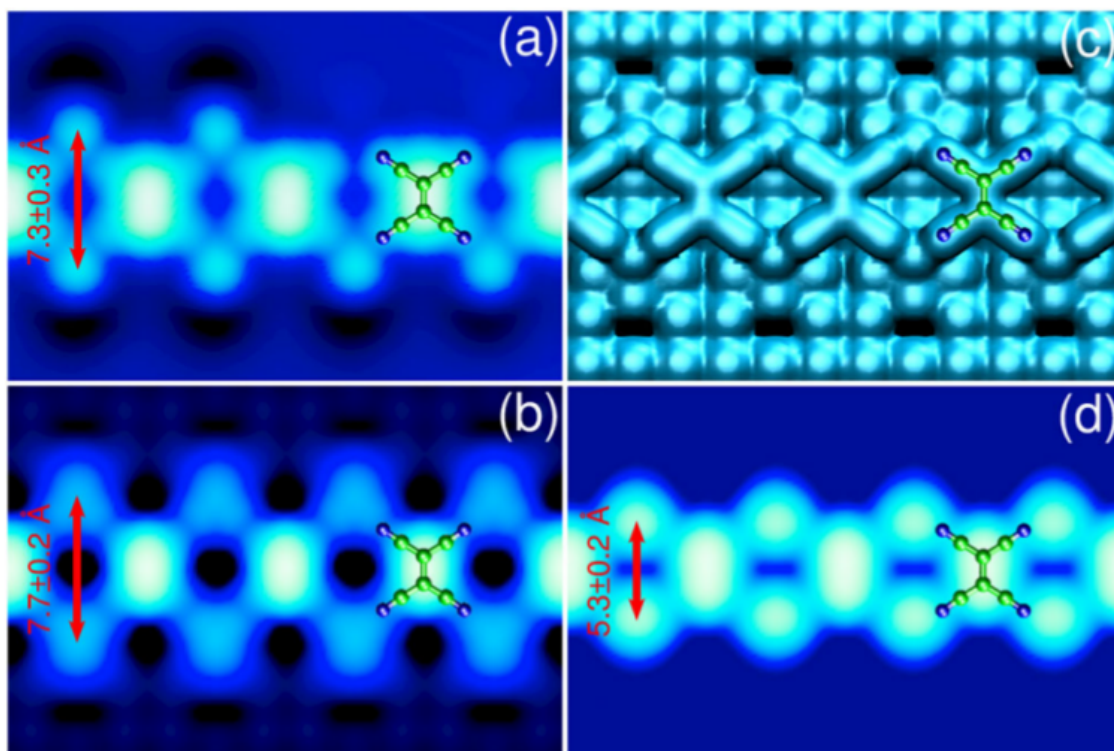


FIGURE 4.2 Images STM en mode topographique d'une chaîne de TCNE (a) obtenues expérimentalement à l'aide d'une pointe Pt/Ir ($V = 1$ mV, $I = 5$ nA), [122] et (b) calculées sur une surface reconstruite de Cu(100) avec une pointe de Pt ($V = 1$ mV, $I = 15$ nA). (c) Image calculée de la densité de charge des électrons de valence pour le modèle reconstruit. Le plan noir est utilisé pour mettre en évidence les chutes dans la densité de charge. (d) Image STM calculée d'une chaîne de TCNE selon le modèle d'adatoms et avec les paramètres de simulation semblables à (b). Toutes les images sont obtenues pour un domaine de taille (31×18) Å². (From Ref. 155. Copyright 2011 by The American Physical Society.)

long de la chaîne et de 7.3 ± 0.3 Å au travers de la chaîne. Les deux modèles étudiés par simulation STM donnent une distance de 7.7 ± 0.2 Å le long de la chaîne, c'est-à-dire exactement trois fois la distance entre deux atomes de Cu voisins, ce qui est en très bon accord avec l'expérience. Pourtant, la distance entre deux petites protrusions au travers de la chaîne change drastiquement pour les deux modèles étudiés. Pour le modèle reconstruit, l'image STM théorique montre une distance de 7.7 ± 0.2 Å, qui est une valeur légèrement plus grande que celle donnée uniquement par la distance entre deux atomes partiellement extraits. Cette différence provient de l'atome « 3 » près de la tranchée qui contribue à la hauteur apparente du contraste STM. Pour le modèle d'adatoms, la distance au travers de la chaîne est de 5.3 ± 0.2 Å, qui est une valeur équivalente à la distance réelle entre deux adatoms au travers de la chaîne. Cette dernière valeur est en désaccord avec l'expérience. Conséquemment, le modèle reconstruit reproduit bien mieux les résultats expérimentaux que le modèle d'adatoms. Ceci nous permet de conclure que la forte reconstruction de la surface de Cu(100) est le mécanisme le plus probable à l'auto-assemblage en

chaîne du TCNE. De plus, les calculs DFT et STM supportent la théorie que les adatoms mobiles ne sont pas impliqués dans le processus d'auto-assemblage en chaîne. Même si la géométrie du modèle d'adatom est la plus stable selon les prédictions DFT, elle ne correspond pas aux observations expérimentales.

Un autre aspect important dans l'interaction du TCNE avec les surfaces métalliques est la force du transfert de charge. La formation d'ions TCNE^{-1} ou TCNE^{-2} est souvent assumée lorsque la molécule est en contact avec des métaux à faible travail de sortie tels que le Na et le Ca.[115, 116] Cette situation se complexifie avec des métaux de transition pour lesquels l'accumulation de la charge nette sur le TCNE dépend de l'ampleur de la donation du TCNE vers le métal, mais surtout de la rétrodonation du métal vers le TCNE.[118] Ainsi, une charge nette partielle sur le TCNE indiquerait qu'une charge transférée au métal par donation serait significativement retournée à la molécule par rétrodonation.

La Figure 4.3(a) présente la DOS totale et quelques PDOS pour une surface de Cu(100) reconstruite mais sans les molécules de TCNE. La DOS totale et la PDOS sur la plupart des atomes de Cu sont semblables et équivalentes à la DOS typique du cuivre,[165] à l'exception de la PDOS sur les atomes partiellement extraits qui exhibent une forte localisation des états à -6.0 eV, c'est-à-dire un pic intense et étroit, et qui sont plus faiblement liés. La Figure 4.3(b) montre quant à elle le cas de l'adsorption du TCNE sur la surface de Cu(100). On remarque que le pic à -6.0 eV se redistribue parmi les états d'une large bande de pics situés à des énergies de liaison plus élevées. Cette disparition du pic localisé vers les énergies de liaison plus élevées suggère une perte de charge des atomes partiellement extraits et d'un fort recouvrement de ces états métalliques avec les orbitales de la molécule de TCNE. Dans la Figure 4.3(b), la DOS d'une chaîne de TCNE isolée montre des pics discrets et étroits, tandis que la PDOS de la chaîne de TCNE adsorbée révèle des pics beaucoup plus larges et dispersés. On peut ainsi conclure qu'un tel étalement d'états provient du fort recouvrement des états métalliques avec les orbitales moléculaires plutôt que de l'interaction entre les molécules de la chaîne.

La nature de deux orbitales moléculaires du TCNE près du niveau de Fermi est présentée dans la Figure 4.3(c). On peut facilement attribuer les pics à -8.9 eV et -5.5 eV observés dans la PDOS du TCNE adsorbé à la HOMO (-8.1 eV) et à la LUMO (-6.1 eV) de la chaîne isolée de TCNE respectivement. Le décalage dans la position des pics par rapport à la chaîne isolée peut être expliqué en terme de transfert de charge. En effet, le pic de la HOMO se déplace vers les énergies de liaison plus élevées, c'est-à-dire une donation d'électron de la molécule vers le métal. Tandis que le déplacement de la LUMO vers des énergies de liaison plus faible correspond à une rétrodonation d'électron vers la molécule. La contribution du TCNE à la fonction d'onde du complexe TCNE/Cu(100) centrée à -5.5 eV est d'environ 90%, c'est-à-dire que le TCNE accepte au moins $1.8|e|$ de la surface de Cu(100). L'analyse de population de charge de Mulliken du complexe

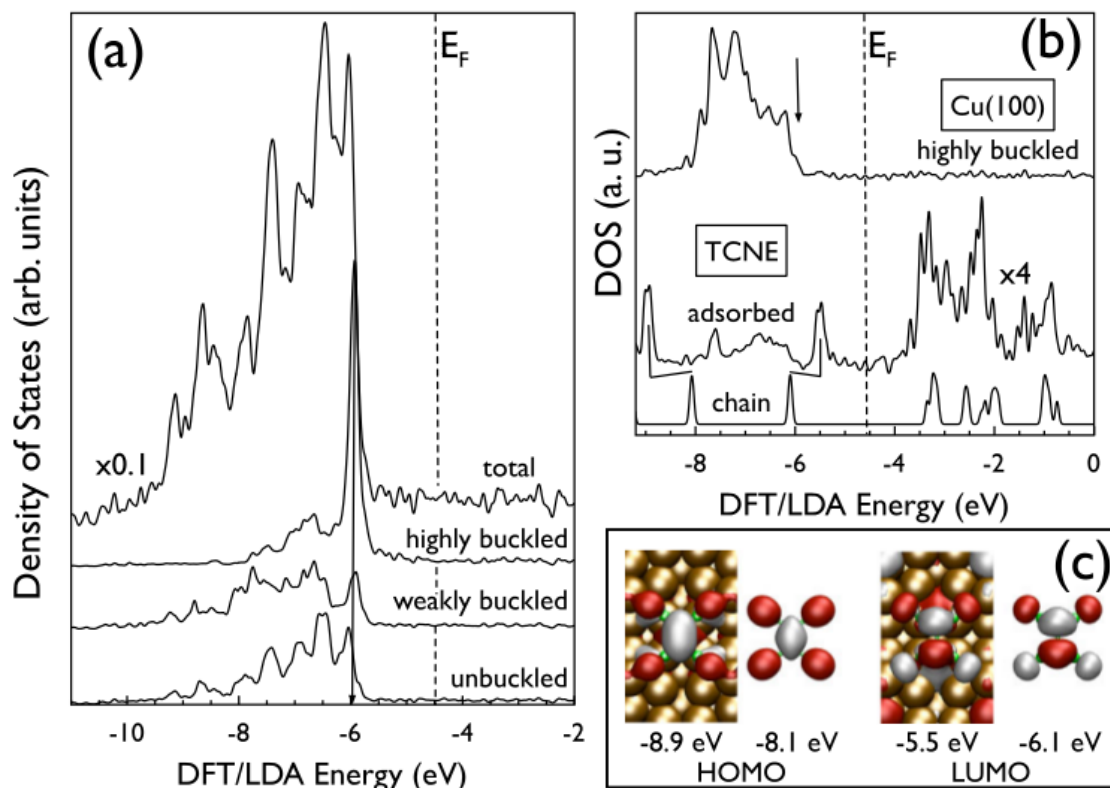


FIGURE 4.3 (a) DOS totale et PDOS pour une surface reconstruite sans la chaîne de TCNE. (b) PDOS du cuivre partiellement extrait après l'adsorption du TCNE, PDOS du TCNE, et DOS totale d'une chaîne isolée de TCNE. (c) Représentation des fonctions d'onde situées à -8.9 eV et -5.5 eV dans (b) ainsi que la HOMO et LUMO d'une molécule isolée de TCNE. (*From Ref. 155. Copyright 2011 by The American Physical Society.*)

TCNE/Cu(100) donne une charge nette de $0.3|e|$ sur une molécule de TCNE. Ceci indique que la surface de cuivre reçoit donc environ $1.5|e|$ de la HOMO ainsi que des états HOMO- n du TCNE, tel que n représente des orbitales moléculaires occupées de basse énergie. Ce mécanisme de donation et rétrodonation entre la molécule et le métal est expliqué en détail au Chapitre 2 avec l'exemple de la molécule de CO adsorbée sur une surface de platine. Un transfert de charge comparable pour une surface de cuivre polycristalline a été déduit à partir de spectroscopie Raman amplifiée de surface.[166] En comparaison, l'adsorption de l'accepteur d'électron F4-TCNQ sur une surface de Cu(111) montre une accumulation de charge partielle de $0.6|e|$ sur la molécule.[118]

4.5 Conclusion

Nos calculs DFT-LDA, ainsi que les expériences et simulations STM révèlent que l'adsorption des molécules de TCNE sur la surface de Cu(100) s'accompagne d'une forte reconstruction de la couche

atomique supérieure. Par une étude comparative des résultats de STM, nous avons pu exclure la possibilité d'un mécanisme d'auto-assemblage basé sur la présence d'adatoms de Cu à proximité du site d'adsorption. La reconstruction de la surface favorise l'interaction molécule-surface entre un groupe nitrile avec un atome de Cu partiellement extrait de 1.3 Å au-dessus du plan de la surface. L'apparition de tranchées sombres dans les images STM est attribuable à une chute dans la densité de charge due au déplacement latéral d'un atome de Cu durant la reconstruction. Le TCNE interagit fortement avec la surface de Cu(100) à cause de son énergie d'adsorption élevée. Néanmoins, la charge nette transférée sur la molécule n'est que partielle étant donné le mécanisme impliqué de donation et rétrodonation.

CHAPITRE 5

MULTISTABILITÉ ÉLECTRONIQUE À L'INTERFACE MOLÉCULE-MÉTAL : TCNE SUR CU(111)

Suite à nos travaux sur la surface de Cu(100), nous avons exploré la possibilité d'observer un mécanisme similaire de reconstruction extrême mais sur la surface de Cu(111). Pour ce faire, nous avons collaboré avec l'équipe du Professeur Jay Gupta de l'Université d'États de l'Ohio à Columbus. De la même manière que dans l'étude de la face cristallographique (100), nos collaborateurs ont effectué des mesures expérimentales alors que nous avons effectué l'ensemble des calculs portant à la fois sur la structure électronique des systèmes et aussi sur l'imagerie STM. Malgré qu'il s'agisse également d'une surface de cuivre, les processus physiques que nous avons observé sur la face (111) sont drastiquement différents de ceux observés sur la surface de Cu(100). Sur la surface de Cu(111), nous avons déterminé plusieurs formes équivalentes du TCNE adsorbé pour lesquelles la théorie et l'expérience sont en accords parfaits. Les variations des conditions expérimentales d'imagerie STM ont permis de mettre en évidence différents états électroniques du TCNE qui reflètent le degré de transfert de charge vers le TCNE, dont un fut associé à un état Kondo. Bien que les simulations STM ne nous permettent pas encore de traiter avec rigueur des espèces chargées, nos calculs DFT ont permis de suggérer que plusieurs états électroniques du TCNE adsorbé peuvent être plus facilement peuplés lorsque qu'une déformation structurale de la molécule est considérée. À cause de la complexité des processus élémentaires discutés, ce travail fut caractérisé par des nombreuses discussions et échanges scientifiques dans lesquelles la théorie suggéra l'expérience, et l'expérience força la théorie. Les résultats de notre étude furent publiés dans le journal *Nano Letters*, une copie de la publication se trouve à l'Annexe D.

Tout comme au chapitre 4, le contenu du présent chapitre constitue en quelque sorte une version française de cette publication Réf. 167 auquel nous avons ajouté différents éléments de détails dans la discussion.

5.1 Sommaire

Une molécule unique de TCNE sur une surface de Cu(111) commute de manière réversible entre cinq états en appliquant différentes tensions par impulsions avec la pointe d'un STM. Une forte résonance Kondo dans le spectre STS démontre qu'un de ces états est d'origine magnétique. Les pics secondaires de la résonance Kondo apparaissent à des énergies qui correspondent à des modes

vibratoires inter- et intramoléculaires. Des calculs DFT suggèrent que la déformation de la molécule change l'occupation des orbitales moléculaires qui favorise la présence de cet état magnétique.

5.2 Introduction

La capacité des molécules organiques à commuter entre des états aux propriétés électriques et magnétiques distinctes offre plusieurs possibilités de technologies en électronique moléculaire.[168] De tels commutateurs organiques ne dépendent pas uniquement du degré de liberté de la molécule, mais aussi de l'interaction avec l'environnement avoisinant. D'un grand intérêt dans le domaine émergeant de la spintronique, il existe une famille de semiconducteurs organiques basés sur des complexes métal de transition–TCNE qui peuvent servir d'injecteur de spin dans un dispositif.[169] Même si la compréhension théorique n'est pas encore maîtrisée, les propriétés ferromagnétiques du complexe $V[TCNE]_{\sim 2}$ persistent jusqu'à 400 K,[170] et peuvent être activées ou désactivées par illumination optique.[171]

Afin d'étudier l'émergence des propriétés magnétiques dans les matériaux organiques, le STM permet de caractériser le comportement d'une molécule unique.[122] Sur une surface de Ag(100), les propriétés magnétiques dans les complexes $V_x[TCNE]_y$ produisent une résonance Kondo dans les spectres STS qui dépendent du nombre d'espèces ainsi que de la géométrie de la liaison dans le complexe.[172] La résonance Kondo apparaît à partir d'un phénomène à plusieurs corps qui implique une forte interaction entre un moment local et les électrons de conduction du voisinage.[173] En Annexe C, on introduit les bases théoriques sur l'effet Kondo et son impact sur l'électronique moléculaire. Plus récemment, il a été montré que l'on peut ajuster les propriétés d'interaction dans un problème à plusieurs corps en changeant l'environnement local [174, 175] à partir d'une altération de la composition chimique [176] ou d'une déformation de la structure de la molécule.[177, 178] Dans ce chapitre, on rapporte une étude STM sur l'adsorption de molécules uniques de TCNE sur la surface de Cu(111). La tension appliquée par impulsions permet de commuter de manière réversible entre cinq états distincts de la molécule, dont un qui présente une forte résonance Kondo dans les spectres STS. Cet état magnétique peut être activé ou désactivé tel un commutateur. Les calculs DFT réalisés suggèrent que l'état magnétique est stabilisé par la déformation moléculaire qui modifie la distribution de charge dans les orbitales moléculaires.

5.3 Méthodologie

La partie expérimentale de cette étude a été réalisée dans le groupe de recherche du Professeur Jay Gupta à l'Université d'États de l'Ohio à Columbus. Toutes les mesures STM ont été réalisées avec

un microscope *Createc UHV LT-STM*. Une diode Zener permet de contrôler la température dans la plage de 5.3 K à 55 K. La préparation de la surface de Cu(111) se fait par un cycle répétitif de pulvérisation d'ion d'argon et de recuit dans une chambre UHV ($<10^{-10}$ mbar). Une pointe en iridium obtenue par émission par effet de champ a été utilisée pour générer les images STM et les spectres STS. Un suivi par spectroscopie Auger permet de s'assurer de la propreté de l'échantillon. Le TCNE est introduit dans la chambre UHV par une valve d'échappement à une température de 5.3 K. Les expériences STS ont été réalisées en ajoutant une modulation ~ 1.2 mV à la tension appliquée à l'échantillon avec une fréquence de 855 Hz.

Les propriétés électroniques et structurales d'un système comprenant une molécule de TCNE adsorbée sur une surface de Cu(111) ont été obtenues par calculs DFT à l'aide du logiciel SIESTA.[160] Les images STM théoriques ont été calculées à l'aide du logiciel SPAGS-STM.[148] Pour ces calculs périodiques, on a considéré une supercellule comprenant une molécule de TCNE et trois couches atomiques de cuivre contenant 30 atomes par couche. Cette cellule unitaire de surface de taille $5 \times 3\sqrt{3}$ considère une grille Monkhorst-Pack de points k de taille $5 \times 5 \times 1$ pour les calculs DFT, tandis que pour les simulations STM, la grille des points k est définie par un rayon de coupure à 90 Å. Avant d'entreprendre les simulations STM, les géométries de la molécule et de la couche supérieure de Cu ont été optimisées par DFT.

5.4 Résultats et discussion

À très basse température (5.3 K), une molécule de TCNE s'adsorbe sur une surface de Cu(111) selon cinq états possibles que l'on identifie TCNE- α , - β , - γ , - δ et - ϵ dans les Figures 5.1 et 5.2. L'analyse statistique des images STM expérimentales montre que sur un échantillonnage de 1200 molécules que le ratio des cinq états est de 44 :19 :24 :10 :3 respectivement. Ce ratio n'assure pas nécessairement la stabilité relative entre ces états puisque des processus de cinétiques de surface peuvent aussi nuancer ce résultat. Par ailleurs, on s'attend à ce que la variation d'énergie entre chacun de ces états soit assez faible pour qu'ils soient tous des états possibles au moment de l'adsorption. Sur la surface de Cu(100), seulement les états TCNE- α, β sont observés. Ceci suggère que la surface de Cu(111) offre une plus grande variété de configurations d'adsorption. De plus, certains de ses états nécessitent d'être à basse température, comme en témoigne l'étude de Wegner *et al.* qui n'observe qu'un seul site d'adsorption sur la surface de Cu(100) à température ambiante.[122]

Pour une molécule de TCNE unique, on arrive de façon réversible à changer l'état de cette molécule parmi les cinq états décrit plus haut grâce à des impulsions émises par la pointe STM. Les Figures 5.1(a)–(d) montrent une série d'images STM d'une molécule unique de TCNE imagée dans quatre états différents. Par exemple, les molécules TCNE- α, β peuvent commuter en TCNE- γ

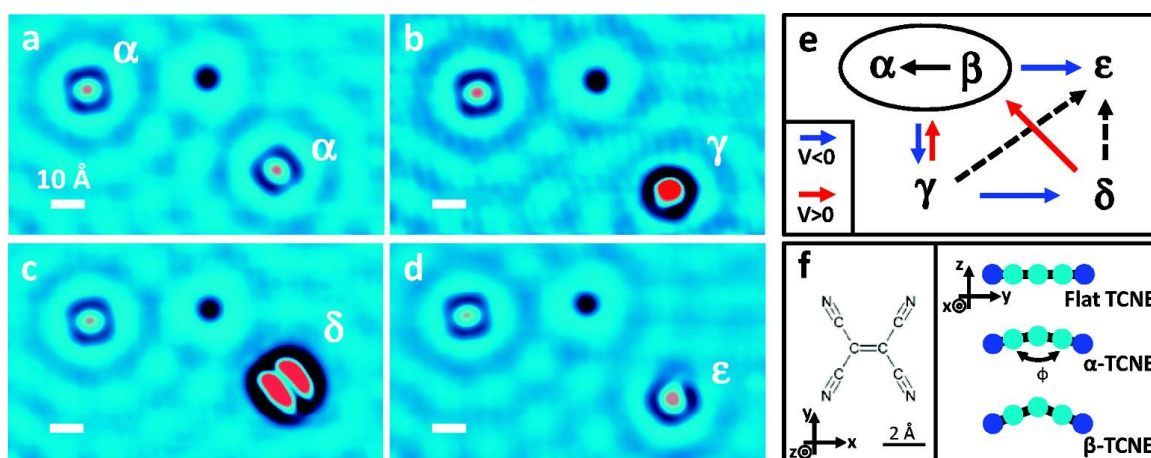


FIGURE 5.1 Molécules uniques de TCNE utilisées comme un commutateur réversible. (a)–(d) Images STM de deux molécules de TCNE et une molécule de CO adsorbées sur une surface de Cu(111) à 18 K ($V = 0.2$ V, $I = 0.1$ nA). Une molécule de TCNE a été commutée parmi les états α , γ , δ et ϵ en appliquant une impulsion électrique à l’aide de la pointe STM. Durant l’impulsion, la boucle de rétroaction du STM est désactivée de sorte que le courant tunnel peut s’élever jusqu’à ~ 1 nA. (e) Les différents trajets de commutation observés entre les états. Les flèches rouges et bleues représentent les tensions appliquées positives et négatives respectivement. Les flèches tiretées représentent une perturbation à une faible tension mais à un fort courant, par exemple à $V \approx 10$ mV et $I = 1$ nA, que les conditions typiques d’imagerie. La flèche noire représente une commutation occasionnelle du TCNE- β vers le TCNE- α lorsque la pointe STM est éloignée de la surface (~ 100 Å). (f) Structure chimique du TCNE et représentation de l’angle dièdre. (*Reprinted with permission from Ref. 167. Copyright 2011 American Chemical Society.*)

en appliquant une impulsion de -0.5 V (Figures 5.1(a)–(b)). En appliquant à nouveau une impulsion de -1 V, on change l’état TCNE- γ pour TCNE- δ (Figure 5.1(c)). La molécule TCNE- δ peut soit retourner en TCNE- α en appliquant une tension de 2 V, soit changer en TCNE- ϵ (Figure 5.1(d)) en appliquant une faible tension et à un courant élevé (10 mV et 1 nA). Le changement d’état se produit pour chacune des tensions mentionnées avec une probabilité d’occurrence de près de 100%, toutefois les seuils en tension auquel ces changements se produisent n’a pu être établis expérimentalement. La Figure 5.1(e) présente le schéma des différents chemins identifiés expérimentalement menant à des changements d’état. Même si la bistabilité est une propriété commune dans les jonctions à molécule unique, la multistabilité présentée ici est particulièrement surprenante pour une molécule et une surface aussi simples.

Des molécules de CO (les protrusions sombres dans les images STM des Figures 5.1(a)–(d) et de la Figure 5.2(a)) ont été coadsorbées sur la surface de Cu(111) afin d’identifier la position des atomes de Cu en surface (site d’adsorption simple), [179] et ainsi déterminer la position d’adsorption des molécules de TCNE. De cette manière, on identifie que le TCNE- α est adsorbé avec son lien central C=C au-dessus d’un site d’adsorption double avec dont chaque atome de C est pratiquement au-dessus d’un atome de Cu de la surface (voir la Figure 5.2(c)). Les images STM pour les configu-

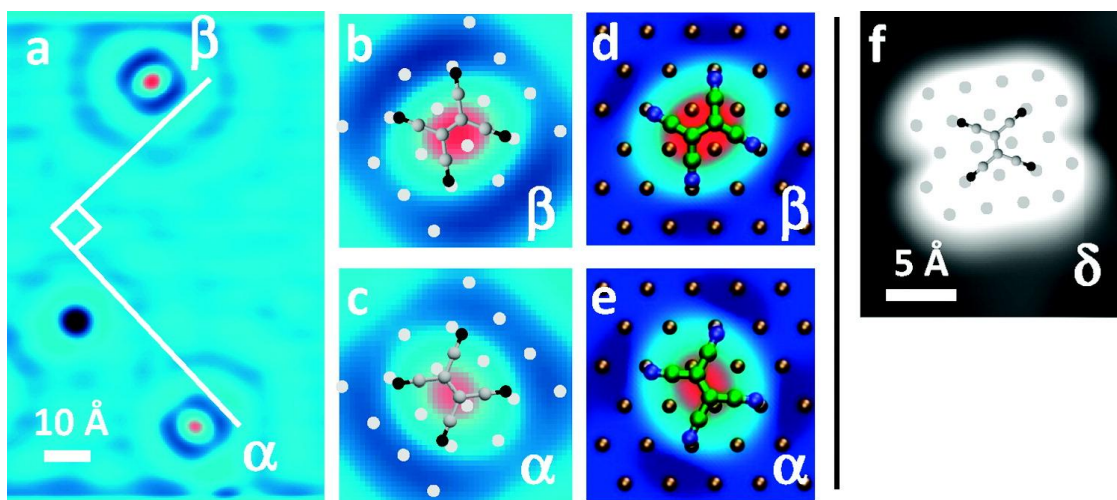


FIGURE 5.2 Sites d'adsorption pour les configurations TCNE- α , β , δ . (a) Image STM à 5.3 K montrant les molécules de TCNE- α , β orientées à 90° l'une par rapport à l'autre. Images STM du TCNE- α , β obtenues (b)–(c) expérimentalement sont en bon accord avec (b)–(e) les images STM simulées à $V = 0.25$ V et $I = 1.0$ nA. Sur ces images, on superpose la position des atomes de Cu en surface et l'orientation moléculaire. (f) Image STM expérimentale du TCNE- δ en superposition avec la représentation des atomes en surface et l'orientation de la molécule. (*Reprinted with permission from Ref. 167. Copyright 2011 American Chemical Society.*)

rations TCNE- α , β semblent *a priori* très similaires, toutefois elles diffèrent en hauteur apparente (0.4 Å et 0.5 Å, respectivement). À partir de la Figure 5.2, on peut aussi identifier ces configurations grâce à leur orientation. En effet, la configuration TCNE- α est disposée à 90° par rapport à celle du TCNE- β , contrairement aux multiples de 120° attendus pour la symétrie triangulaire de la surface de Cu(111). Les images STM montrent que le TCNE- β s'adsorbe avec son lien central C=C sur un site double d'adsorption dont chaque atome C se retrouve pratiquement au-dessus d'un site triple (voir la Figure 5.2(b)).

Les calculs DFT révèlent que le site double d'adsorption est le site le plus stable en terme d'énergie de liaison. De plus, les résultats d'optimisation de géométrie montrent que les configurations TCNE- α , β sont arquées par rapport à la forme planaire de la molécule en phase gazeuse. Pour le TCNE- α , l'énergie de déformation est de 0.5 eV et qui correspond à un angle diédral $\phi = 166^\circ$ (voir la Figure 5.1(f)). L'arc dans la molécule rapproche les groupes nitriles vers la surface par rapport au lien central C=C. La déformation est encore plus importante pour la configuration TCNE- β , comme en témoigne l'énergie de déformation de 0.91 eV et l'angle diédral $\phi = 145^\circ$ qui repousse le lien central C=C encore plus loin de la surface. La longueur du lien C=C se retrouve allongée pour ces deux configurations, soit 1.49 Å pour le TCNE- α et 1.50 Å pour le TCNE- β en comparaison à 1.39 Å pour le TCNE en phase gazeuse. Pour ces deux configurations, des images STM théoriques ont été produites et présentées dans la Figure 5.2(d)–(e). Ces images théoriques reproduisent bien celles expérimentales et révèlent aussi une différence de 0.1 Å dans les hauteurs relatives entre

chaque contraste. Même si les configurations TCNE- α, β ont des énergies totales très similaires, on s'attend à ce que le TCNE- α soit plus présente sur une surface à cause de sa plus faible énergie de déformation.

Les formes asymétriques observées sur les contrastes STM des configurations TCNE- γ, ϵ sont plus difficiles à interpréter puisqu'il n'est pas possible d'identifier hors de tout doute le type de site d'adsorption. De plus, les simulations STM pour des molécules de TCNE adsorbées sur des sites d'adsorption moins stables ne permettent pas de reproduire correctement les contrastes asymétriques observés dans l'expérience. Ceci suggère une présence de structures moléculaires déformées impliquant un état excité du TCNE adsorbé. Toutefois, la méthode DFT utilisée dans ce travail ne permet pas de traiter directement les états excités et il est difficile d'élaborer beaucoup plus sur ce cas de figure. À partir du contraste STM du TCNE- ϵ , un des liens C-CN donne l'impression de pointer hors de la surface ou qu'il est repoussé par un atome de Cu partiellement extrait de la surface. Cependant, la configuration TCNE- γ pourrait impliquer la déformation de plusieurs groupes nitriles.

Sur l'image STM prise en mode topographique dans la Figure 5.1(c), on remarque pour la configuration TCNE- δ que la pointe STM atteint une hauteur apparente de 2 Å qui est beaucoup plus élevées à celles observées pour les autres configurations. D'ailleurs, le contraste STM pour le TCNE- δ se distingue par une forme en papillon centrée sur un site double d'adsorption. Fait à noter, la Figure 5.2(f) montre que le site d'adsorption et l'orientation de la molécule du TCNE- δ est identique à celle du TCNE- β . Ceci confirme que la différence de contraste observée n'est pas reliée au site d'adsorption. On suppose qu'une déformation additionnelle sur la longueur du lien central C=C de la molécule explique la configuration du TCNE- δ . On discute plus loin que ce type de déformation modifie la LDOS près de la molécule qui peut entraîner une augmentation de la hauteur apparente du TCNE- δ .

Afin d'établir expérimentalement l'énergie relative entre les configurations, on augmente la température de l'échantillon de 5.3 K à 55 K. On observe que tous les TCNE- γ, δ se convertissent en TCNE- β à partir de 34 K et 24 K respectivement. Ceci confirme que le TCNE- β est la configuration la plus stable tel qu'indiqué par les calculs DFT. Dans cette plage d'énergie, les configurations TCNE- α, β, ϵ n'ont présenté aucune conversion. Les molécules dans les configurations TCNE- α, β sont stable en bas de 55 K, mais passé cette température seuil, les molécules commencent à diffuser sur la surface.

On a étudié plus en détail la conversion d'une configuration TCNE- δ à celle TCNE- β . Pour ce faire, on a mesuré le temps de vie du TCNE- δ en fonction de la température. Pour ces mesures, un groupe de molécules dans la configuration TCNE- δ a été initialisé en appliquant une tension par impulsion avec la pointe STM. Ensuite, on image rapidement et à répétition (environ 10 secondes par image STM) la surface afin de déterminer le temps dont une molécule demeure dans sa configuration

initiale. De cette manière, on détermine que le changement de la configuration TCNE- δ à TCNE- β est un processus activé thermiquement qui peut être décrit à l'aide d'une courbe Arrhénius (voir la Figure 5.3) dont on peut extraire une énergie d'activation de ~ 43 meV et une fréquence d'essai de 1 GHz. Ces dernières valeurs ne sont que des estimations puisqu'elles sont sensibles à la proximité de la pointe STM.

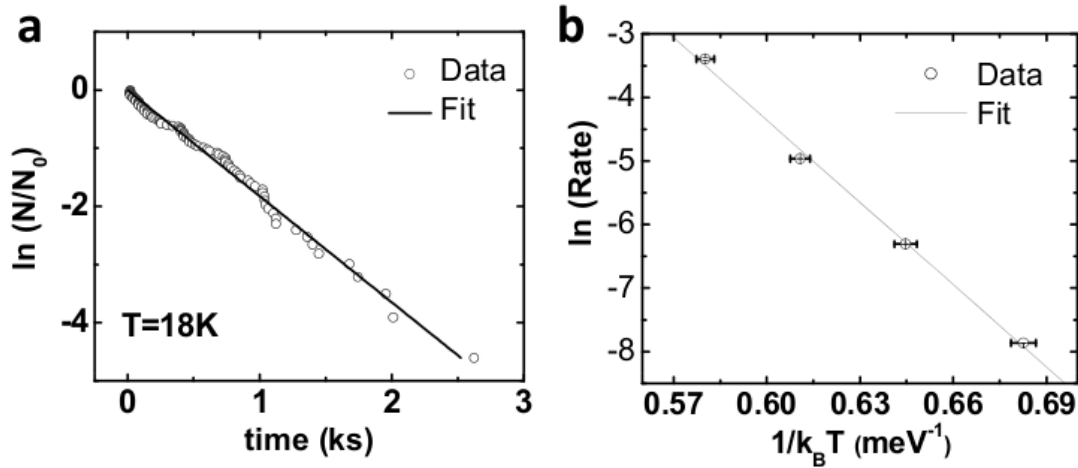


FIGURE 5.3 Relaxation thermique du TCNE- δ à TCNE- β . (a) Nombre de molécules de TCNE- δ en fonction du temps à 18 K. La régression linéaire permet d'extraire une constante de décroissance de 548 ± 2 s. (b) La courbe d'Arrhénius du taux de commutation de 17 K à 20 K : $\ln(\text{taux}) = \ln(A) - E_a/k_B T$. La régression linéaire permet d'extraire l'énergie d'activation ($E_a = 43$ mV) et la fréquence d'essai ($A = 1$ GHz). (*Reprinted with permission from Ref. 167. Copyright 2011 American Chemical Society.*)

Des expériences STS ont été réalisées sur une molécule unique de TCNE adsorbée sur une surface de Cu(111) afin d'étudier la LDOS du système. Contrairement au TCNE sur la surface de Ag(100),^[122] aucun pic appartenant à un état moléculaire du TCNE n'a été observé sur la surface de Cu(111). Il est possible que les états moléculaires se trouvent hors de la plage d'énergie étudiée et qui se limite à ± 0.5 V. Pour cette plage d'énergie, on n'observe rien d'autre que le signal de la surface de Cu(111) pour les configurations TCNE- $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ (voir la Figure 5.4(a)). Par contre, un pic important apparaît au niveau de Fermi, c'est-à-dire à 0 mV, dans le spectre STS du TCNE- δ lorsque la pointe est positionnée sur l'un des coins de la molécule (voir la Figure 5.4(b)). On interprète ce résultat comme une résonance Kondo qui se produit lorsqu'il y a une interaction entre un moment magnétique local et les électrons de conduction avoisinants. Les résultats STS sont régressés avec des fonctions lorentziennes qui illustre le cas limite décrite par des courbes de

type Fano communes aux dispositifs à effet Kondo.[180] Afin de valider cette interprétation, on a d'abord corrigé l'élargissement thermique pour ensuite utiliser l'équation de Fano,

$$\frac{dI}{dV}V = \frac{(\varepsilon' + q)^2}{(1 + \varepsilon'^2)} \quad (5.1a)$$

$$\varepsilon' = \frac{eV - \varepsilon_0}{\Gamma} \quad (5.1b)$$

où q est relié à la probabilité relative qu'un électron se déplace par effet tunnel de la pointe STM vers la molécule ou la surface de cuivre, ε_0 est l'énergie de résonance (0 mV dans cette expérience) et Γ est la mi-largeur à mi-hauteur du pic. Selon la théorie, cette dernière valeur est dépendante de la température,

$$\Gamma(T) = \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha k_B T)^2 + (2k_B T_K)^2} \quad (5.2)$$

tel que la température Kondo est définie par $T_K = \Gamma(0)/k_B$. À l'intérieur de la Figure 5.4(b), on voit le graphique de la dépendance en température de Γ mesurée expérimentalement qui concorde avec une régression qui correspond à une température de Kondo de $T_K = 29 \pm 1$ K.

Les spectres STS de la Figure 5.4(b) montrent des pics secondaires localisés de part et d'autre du niveau de Fermi de façon symétrique. Lorsque la pointe STM est positionnée au-dessus du centre du TCNE- δ (voir la Figure 5.4(c)), la résonance Kondo n'est plus visible, mais les pics secondaires sont présents et amplifiés. On observe un total de sept couples de pics secondaires, soit à 5.1 ± 0.2 , 13.3 ± 0.3 , 21.9 ± 0.7 , 35.7 ± 0.1 , 57.8 ± 0.4 , 66.9 ± 0.5 et 74.1 ± 0.4 mV. Les erreurs indiquées sont issues de l'écart-type d'un échantillonnage de 15 molécules différentes dans la configuration TCNE- δ . Un certain nombre de ces pics correspondent à des modes de vibration qui ont été identifiés par d'autres techniques expérimentales. Par exemple, les pics à ± 35.7 mV (285 cm^{-1}) peuvent être assignés à un mode de vibration de type rock de la terminaison $=\text{C}-(\text{CN})_2$ observé en spectroscopie Raman.[181, 182] La forme caractéristique des pics secondaires peut être interprétée par un transport tunnel en deux étapes.[183, 184] Les électrons tunnel peuvent transférer de l'énergie vers des modes de vibration lorsque l'intensité de la tension appliquée est supérieure à $h\nu_{\text{mode}}$. Ce type de transport tunnel inélastique produit habituellement un signal en forme d'escalier dans les spectres STS qui sont symétriques par rapport à $V = 0$ V.[185] Pour le TCNE- δ , les électrons qui diffusent inélastiquement interagissent avec la résonance Kondo avant d'atteindre la surface de cuivre. Conséquemment, les pics secondaires représentent la convolution d'un signal en forme d'escalier avec la résonance Kondo. La Figure 5.5 illustre le bon accord entre la simulation de cette convolution et le spectre STS mesuré. Des images dI/dV ont été prises afin d'étudier l'origine de chaque pic secondaire. Par exemple, l'image dI/dV incluse dans la Figure 5.4(c) montre à 35 mV que la liaison centrale $\text{C}=\text{C}$ est principalement excitée, ce qui concorde avec l'interprétation d'un mode de vibration de type rock.

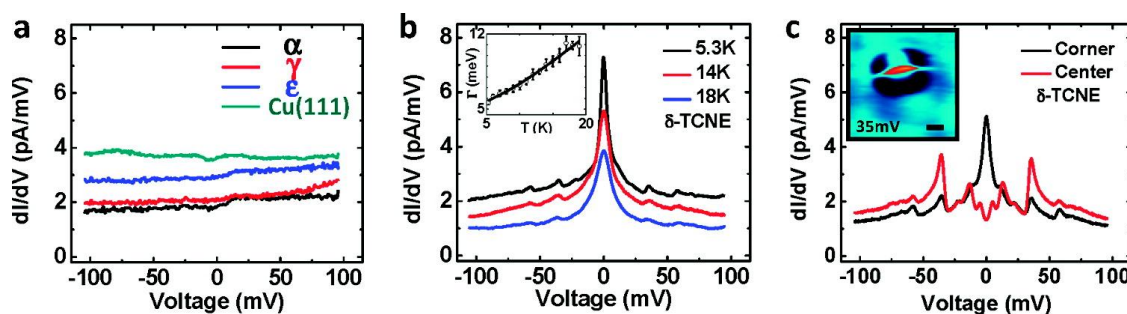


FIGURE 5.4 Spectres STS du TCNE sur la surface de Cu(111). (a) Les spectres STS pris avec la pointe STM localisée au-dessus du centre des TCNE- α , γ , ϵ . Pour cette plage d'énergie, aucune propriété vibrationnelle ou orbitale moléculaire n'est visible au-delà du signal brut de la surface de Cu(111). Chaque spectre est décalé de 0.5 pA/mV l'un par rapport à l'autre à partir du TCNE- α pour fin de clarté. La sous-figure montre la largeur spectrale du pic de résonance après corrections thermiques. La ligne pleine montre la régression selon la théorie de l'effet Kondo. (c) Comparaison des spectres STS lorsque la pointe STM est localisée au centre et à un coin du contraste STM du TCNE- δ . Les pics secondaires sont plus dominant lorsque la pointe STM est centrée sur la molécule. Le sous-graphique montre une image dI/dV à 35 mV où la barre d'échelle est à 5 Å. (Reprinted with permission from Ref. 167. Copyright 2011 American Chemical Society.)

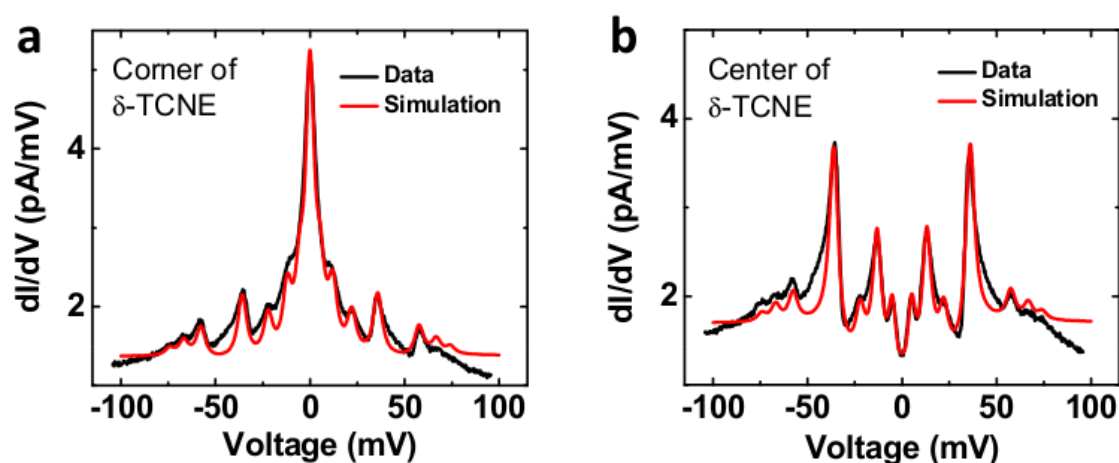


FIGURE 5.5 Comparaison des spectres STS expérimentaux avec ceux théoriques basés sur un transport tunnel en deux étapes. La pointe STM est localisée au-dessus (a) d'un coin et (b) du centre du contraste STM. Les amplitudes relatives de chaque pic ont été ajustées pour concorder avec les valeurs mesurées expérimentales. (Reprinted with permission from Ref. 167. Copyright 2011 American Chemical Society.)

Pour interpréter théoriquement les cinq configurations de la molécule de TCNE observées expérimentalement, on utilise des calculs de structure électronique de type DFT. Dans la Figure 5.6, on montre la PDOS de la molécule adsorbée dans sa configuration TCNE- β et on la compare avec les états discrets de la molécule isolée dans une géométrie plane et adsorbée. La PDOS pour le TCNE- α , même si elle n'est pas illustrée, se compare qualitativement avec celle du TCNE- β .

Pour une question de clarté, on note les orbitales moléculaires en référence à la HOMO et la LUMO d'une molécule isolée de TCNE dans sa phase gazeuse. On constate que la déformation et l'adsorption du TCNE- β influence significativement l'énergie et l'ordre des orbitales moléculaires. Par exemple, la déformation relative du TCNE- β à sa forme planaire échange la LUMO+1 et la LUMO+2. La LUMO du TCNE- β en phase adsorbée se retrouve à environ 0.5 eV sous le niveau de Fermi. Ceci suggère que deux électrons du substrat de cuivre devrait occuper cette orbitale au moment de l'adsorption. Cette occupation devrait produire un état singulet de spin nul consistant avec l'absence de résonance Kondo dans la Figure 5.4(a). L'analyse de population de Mulliken prévoit une charge nette d'environ 0.4 e qui est transférée de la surface de Cu vers la molécule. Ceci implique qu'une charge d'environ 1.6 e est transférée des orbitales moléculaires de plus basses énergies vers la surface de cuivre par un processus de rétrodonation.[186] Le spin des électrons non-pairés de ces orbitales de plus basses énergies n'est pas attendu à affecter la résonance Kondo qui est plutôt décrite par les états près du niveau de Fermi.[173, 187] La similitude en spectroscopie et en imagerie des configurations TCNE- γ, ϵ avec celles TCNE- α, β suggère que les déformations visibles dans les contrastes STM asymétriques du TCNE- γ, ϵ ne change pas significativement la distribution de charge.

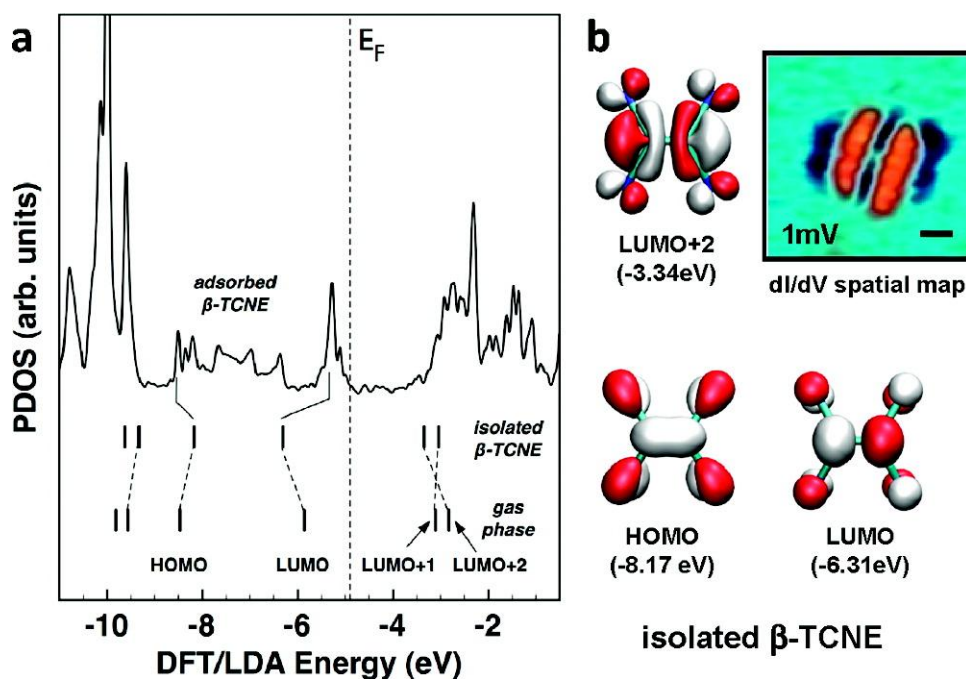


FIGURE 5.6 Structure électronique calculée pour le TCNE- β adsorbé sur la surface de Cu(111). (a) PDOS sur la molécule de TCNE- β comparée avec les énergies d'orbitale moléculaire d'une molécule isolée dans sa phase gazeuse et adsorbée. Pour plus de clarté, les orbitales moléculaires sont nommées en fonction de la phase gazeuse. (b) On illustre la représentation de quelques orbitales moléculaires frontières afin de la comparé avec l'image dI/dV de la résonance Kondo observée avec le TCNE- δ . (Reprinted with permission from Ref. 167. Copyright 2011 American Chemical Society.)

Une attention plus particulière a été donnée à l’occupation des orbitales moléculaires du TCNE- δ puisqu’une orbitale non-pairée doit être présente près du niveau de Fermi pour observer une résonance Kondo telle qu’illustrée dans les Figures 5.4(b)–(c). Étant donné que les configurations TCNE- β et TCNE- δ partagent le même site d’adsorption et selon la même orientation, il est raisonnable de croire qu’une déformation supplémentaire de la molécule ou de la surface soit nécessaire à la formation du TCNE- δ . Des études STM récentes suggèrent que les déformations d’une couche mince isolante peuvent stabiliser des états excités d’adatoms[13] ou de molécules.[188] De plus, des calculs DFT ont montré que le TCNE adsorbé sur le Cu(100) déforme la surface pour accueillir un auto-assemblage de TCNE en chaîne.[155] Des calculs similaires ont été réalisés sur la surface de Cu(111), mais aucune déformation majeure de la surface n’a été observée. Ceci suggère qu’une déformation moléculaire est à l’origine de la configuration TCNE- δ .

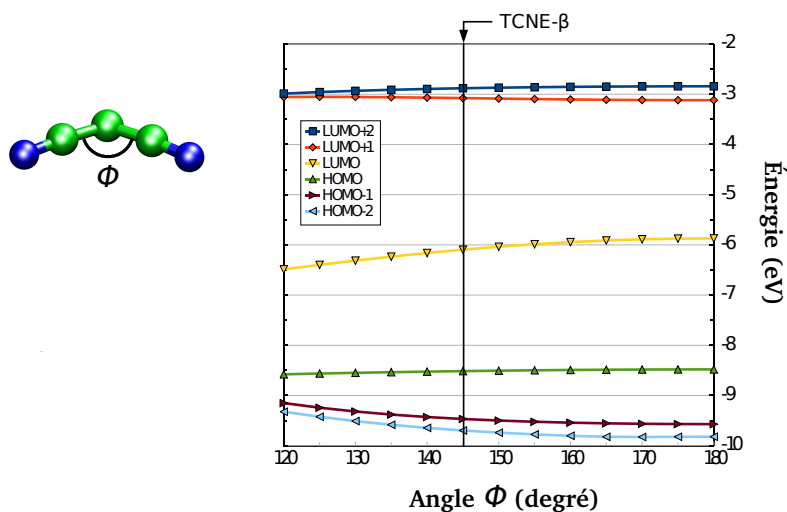
Les calculs DFT utilisés dans ce travail ne peuvent pas étudier directement les états moléculaires excités, toutefois on remarque qu’une modification géométrique de la molécule a un impact sur la structure électronique de cette dernière. Dans la Figure 5.6(a), on présente la PDOS du TCNE- β où certains pics sont associés à la nature des orbitales moléculaires d’une molécule isolée de TCNE dans sa phase gazeuse ainsi que dans sa phase adsorbée. On note plus particulièrement que la déformation géométrique de la molécule due à l’adsorption a pour effet d’échanger la position en énergie entre la LUMO+1 et la LUMO+2 relativement aux deux phases. Afin d’explorer sur l’importance de la déformation de la molécule, on a varié manuellement les propriétés géométriques de la molécule et on a observé son influence sur la structure électronique tel que présenté dans la Figure 5.7. À partir de la Figure 5.7(a), on trouve que la variation de l’angle dièdre de 180° à 120° repousse de 0.6 eV la LUMO du niveau de Fermi sans affecter significativement la position en énergie de la LUMO+2. Dans la Figure 5.7(b), la longueur du lien moléculaire central C=C a aussi été modifiée de son état gazeux 1.39 Å jusqu’à 1.74 Å. Cette modification repousse du niveau de Fermi la LUMO de 0.6 eV et rapproche la LUMO+2 de 1.2 eV à mesure que la longueur du lien augmente. À partir de ce résultat, le changement de longueur du lien pourrait être à l’origine d’une occupation partielle de la LUMO+2 observée dans la configuration du TCNE- δ . À partir de la Figure 5.6(b), on remarque que la représentation spatiale de la LUMO+2 obtenue par DFT concorde avec la représentation bidimensionnelle de la résonance Kondo observée expérimentalement. Sur chacune de ses représentations, on observe un nœud perpendiculaire au lien central C=C et une forme qui rappelle le papillon. Cette interprétation est consistante avec des calculs additionnels en DFT dépendante du temps (TDDFT) qui indiquent que les transitions singulet–singulet et singulet–triplet se produisent à une plus basse énergie dans une molécule isolée de TCNE dans sa phase adsorbée que dans sa phase gazeuse. Le mode vibrationnel d’étirement du lien central C=C (à environ 161 meV) devrait se déplacer en énergie en cas d’élongation. De tels déplacements en énergie ont permis de charger de nouveaux états dans des complexes cristallins de TCNE–métal de transition [116, 182, 189] ainsi que dans des couches minces de TCNE déposées sur une surface

métallique.[158, 166, 181] Même si plusieurs pics secondaires de la résonance Kondo observée pour le TCNE- δ correspondent à des modes vibrationnels présents dans la littérature, on n’observe pas la présence d’un mode d’étirement du lien central C=C dans aucune configuration du TCNE. Une telle absence de modes vibrationnels est commune dans les expériences STM de spectroscopie par effet tunnel inélastique (IETS), et les règles de sélection qui décrivent ce processus ne sont pas encore bien comprises.[185, 190]

5.5 Conclusion

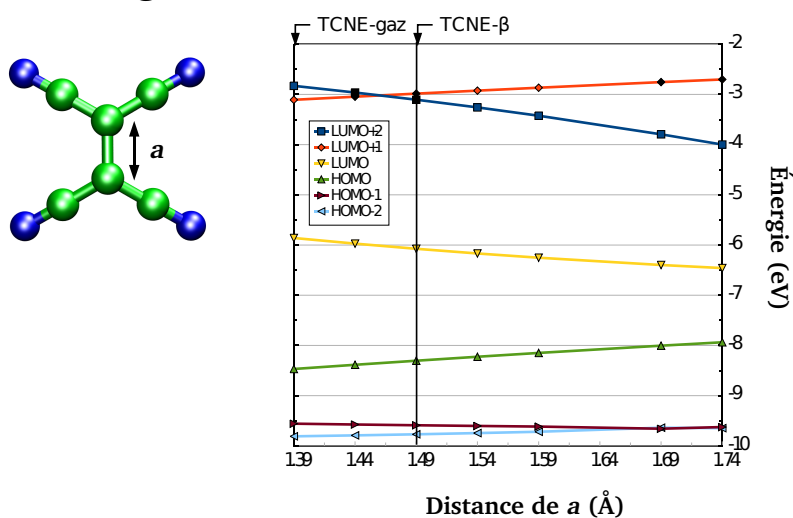
En conclusion, on a découvert qu’une molécule unique de TCNE adsorbée sur une surface de Cu(111) peut commuter de façon réversible entre cinq états électroniques distincts que l’on a identifiés. Les résultats STM et DFT suggèrent que ces états sont associés à différentes déformations de la molécule. Dans le cas du TCNE- δ , ces déformations favorisent une redistribution de la charge de manière à créer un état magnétique. Cet état magnétique présente une résonance Kondo lorsque sondé en STS. On a ainsi démontré que cet état magnétique peut être activé ou désactivé de manière réversible à l’aide d’une impulsion électrique émise par la pointe STM. La multistabilité observée dans cette étude laisse entrevoir de nouveaux paradigmes en calculs parallèles utilisant des matériaux organiques à l’échelle du nanomètre.[191]

Angle dièdre ϕ



(a)

Longueur du lien central C=C



(b)

FIGURE 5.7 Structure électronique du TCNE déformé selon (a) l'angle dièdre ϕ et (b) la longueur a du lien central C=C. Pour chacune des déformations, on prend comme point de départ la molécule en phase gazeuse, c'est-à-dire avec un angle dièdre $\phi = 180^\circ$ et une longueur $a = 1.39$ Å. On indique par une flèche la déformation qui correspond au mieux à la géométrie du TCNE- β .

CHAPITRE 6

CONCLUSION

L'objectif principal de cette thèse consistait à développer un logiciel d'imagerie STM de haute performance afin d'investiguer des propriétés structurales et électroniques d'interfaces molécule-métal à fort transfert de charge. L'adsorption des molécules de TCNE sur les surfaces de Cu(100) et de Cu(111) constitue les cas d'interfaces étudiées dans cette thèse. La caractérisation de ces interfaces a été réalisée grâce à une étude comparative entre les images STM théoriques et expérimentales, et appuyée par divers calculs DFT. Dans ce chapitre, nous résumons les contributions scientifiques apportées par cette thèse dans différents secteurs de l'ingénierie. Nous énumérons quelques retombées que nos travaux ont eus sur la communauté scientifique dans leur choix de travaux de recherche, et nous terminons en proposant quelques recommandations pour de travaux futurs.

6.1 Contributions scientifiques

Dans le cadre du développement du logiciel SPAGS-STM, le module de discrétisation du domaine d'imagerie présenté au Chapitre 3 a été réalisé pour fonctionner conjointement avec le solveur parallèle de courant tunnel. Ce module utilise un algorithme de maillage adaptatif qui permet de limiter l'évaluation du courant tunnel uniquement aux contrastes révélateurs (molécules adsorbées, adatoms, lacunes, etc.) de l'image STM. Ainsi, la réduction en temps d'une simulation STM est reliée au ratio de taille des contrastes STM révélateurs sur celle du domaine de l'image. À titre d'exemple, une image STM de dimension $(11 \times 11) \text{Å}^2$ d'une molécule unique de TCNE adsorbée sur une surface de Cu(111) est constituée d'un contraste révélateur relié à la molécule qui occupe environ 35% du domaine de l'image. Pour cet exemple, le module de maillage adaptatif permet d'obtenir une réduction d'environ 65% au temps de simulation STM par rapport au temps nécessaire pour générer une image STM avec une grille carrée conventionnelle de résolution équivalente. Même si à l'origine ce module a été conçu pour révéler les contrastes STM associés aux molécules adsorbées, l'algorithme peut facilement être transposé pour fonctionner avec une grande variété de techniques d'imagerie dont la simulation d'images AFM.[192] Par ailleurs, les modifications que nous avons apportées au solveur parallèle de courant tunnel ont permis d'améliorer les performances et la stabilité des simulations STM tout en réduisant les communications entre le processeur maître et les processeurs esclaves.

Au Chapitre 4, nous avons démontré avec l'exemple de l'adsorption d'une chaîne de TCNE sur une surface de Cu(100) qu'un transfert de charge bidirectionnel entre la surface et la chaîne de

molécules s'accompagne d'une importante reconstruction de l'interface molécule-métal. L'analyse de la PDOS de la chaîne de TCNE révèle une donation de charge d'environ $2 |e|$ du métal vers chacune des molécules, puisque l'orbitale moléculaire correspondant à la LUMO du TCNE en forme gazeuse devient occupée pratiquement à 100% lors de l'adsorption. Tandis que l'analyse de Mulliken indique qu'une charge nette partielle de $0.3 |e|$ se retrouve sur une molécule de TCNE. Ceci indique qu'une rétrodonation de charge d'environ $1.5 |e|$ d'une molécule vers la surface métallique se produit. Par ailleurs, la comparaison entre les images STM théoriques et expérimentales dévoile que la couche supérieure de la surface métallique subit une surprenante reconstruction telle que les atomes de Cu en proximité des groupes nitriles sont extraits de 1.3 \AA de la surface. Ce mécanisme de reconstruction locale favorise l'auto-assemblage en chaîne des molécules de TCNE et se distingue du mécanisme d'assemblage supramoléculaire coordonné par des adatoms métalliques par la géométrie du TCNE adsorbé. De plus, l'adsorption du TCNE sur la surface de Cu(100) possède deux caractéristiques favorables à l'ingénierie de diodes électroluminescentes organiques plus performantes, c'est-à-dire l'auto-assemblage moléculaire et le transfert de charge du métal vers la molécule. Pour réaliser un tel dispositif, on doit premièrement ajuster le taux de recouvrement de TCNE sur la surface de Cu(100), et ceci pourrait être réalisé en contrôlant la taille des assemblages de TCNE. Ensuite, cette couverture de TCNE servirait comme couche précurseur à la phase active du dispositif pour réduire la barrière d'injection de trous. En effet, il a déjà été montré que la couverture de molécules fortement électrophiles permet de moduler l'injection de trous aux interfaces molécule-métal.[193]

Au Chapitre 5, nous avons constaté qu'une molécule unique de TCNE adsorbée sur la surface de Cu(111) présente une étonnante multistabilité électronique. Les images STM expérimentales permettent de déceler au moins 5 états électroniques dont un magnétiquement actif qui présente une signature de résonance Kondo sur les spectres STS. La commutation entre chacun de ces états est possible en appliquant diverses impulsions électriques sur la molécule à partir de la pointe STM. Les images STM théoriques ont permis d'identifier l'origine de deux de ses états non-magnétiques. Les calculs DFT ont révélé que la molécule de TCNE se déforme dans sa phase adsorbée, que les groupes nitriles s'arquent vers la surface et que la liaison centrale $C=C$ s'étire. Des déformations moléculaires supplémentaires possiblement reliées à des modes de vibration favoriseraient l'occupation partielle de l'orbitale moléculaire de nature LUMO+2 qui est à l'origine de l'état magnétique observé expérimentalement sur les images dI/dV . Plusieurs études ont récemment tenté d'exploiter l'effet Kondo pour concevoir des dispositifs électroniques composés d'une molécule unique tels que le commutateur moléculaire décrit dans cette thèse.[194] Par ailleurs, il est important de remarquer que l'adsorption du TCNE sur la surface de Cu(111) ne présente pas la même ampleur de reconstruction de surface que celle observée sur la surface de Cu(100). En effet, les atomes de Cu ancrés à un groupe nitrile d'une molécule de TCNE sont extraits de la surface de 0.12 \AA pour le Cu(111) et de 1.3 \AA pour le Cu(100). Une explication possible dans la variation dans les distances

d'extraction des atomes de Cu serait que ces distances soient reliées au nombre de groupes nitriles des molécules qui s'ancore à l'atome extrait. Pour la chaîne de TCNE sur le Cu(100), chaque atome de Cu fortement extrait subit l'interaction directe avec deux groupes nitriles provenant d'une paire de molécules voisines dans la chaîne. Pour l'adsorption de molécules uniques de TCNE sur le Cu(111), seulement un seul groupe nitrile est ancré à un atome de Cu qui se retrouve que légèrement extrait. Néanmoins, on doit tout de même reconnaître que la face (111) devrait être thermodynamiquement plus difficile à déformer que la face (100).

6.2 Retombées scientifiques

En un premier temps, nous avons montré que l'adsorption d'une molécule à fort transfert de charge sur un métal peut causer une importante déformation moléculaire accompagnée d'une reconstruction locale de la surface. En un deuxième temps, nous avons montré que les molécules présentes dans ce type d'interface peuvent parfois composer avec un multistabilité électronique. Quelques études récentes sur divers cas d'interfaces molécule-métal à fort transfert de charge rapportent de nouvelles observations expérimentales et théoriques qui abondent dans le même sens que les résultats obtenus au cours de cette thèse.

Divers dispositifs moléculaires, tels des diodes électroluminescentes ou des transistors à effet de champs, utilisent une couche mince organique déposée sur un métal pour former la phase active. L'étude et la compréhension des phénomènes reliés aux interfaces molécule-métal sont incontournables si l'on veut améliorer les propriétés électriques des dispositifs moléculaires.[195] Une étude récente dresse un portrait très détaillé des propriétés électroniques et structurales d'interfaces molécule-métal à fort transfert de charge en combinant des résultats expérimentaux de STM, LEED, XPS, NEXAFS et de calculs DFT.[196] Dans cette étude, les auteurs démontrent que l'adsorption d'une SAM de TCNQ sur la surface de Cu(100) implique un fort transfert de charge qui engendre la déformation structurale de la surface métallique et des molécules adsorbées. Les expériences STM et LEED permettent conjointement de déterminer les propriétés géométriques de l'assemblage de la monocouche de TCNQ. Les spectres XPS supportés par les mesures NEXAFS et les calculs DFT montrent qu'un transfert de charge se produit de la surface vers la molécule pour induire un dipôle de surface de 1.6 D par molécule. Les spectres NEXAFS ainsi que les calculs DFT montrent que les molécules de TCNQ sont adsorbées de manière planaire mais avec les groupes nitriles arqués vers la surface. De plus, les calculs DFT indiquent que la couche supérieure de la surface de Cu se déforme de façon à ce que les atomes de Cu près des groupes nitriles sont partiellement extraits de 0.22 Å. À l'aide d'une riche variété de techniques expérimentales, cette étude a confirmé nos principaux résultats concernant la reconstruction des interfaces molécules-métal à fort transfert de charge. Toutefois, il est intéressant de remarquer que les déformations de la surface

métallique observées dans cette étude n'atteignent pas l'ampleur de celles que nous avons décrites avec le TCNE adsorbé sur la surface de Cu(100), mais est du même ordre de grandeur de celles que l'on obtient sur la surface de Cu(111). Pour l'adsorption du TCNQ sur le Cu(111), même si les images STM montrent la formation plutôt compacte d'une SAM, il demeure que chaque atome de Cu extrait n'est lié qu'à un seul groupe nitrile d'une molécule en comparaison aux deux groupes nitriles ancrés par atome de Cu fortement extrait observé avec la chaîne de TCNE sur le Cu(100).

Durant la même période, Katayama *et al.* ont étudié expérimentalement l'adsorption du F4-TCNQ sur une surface de Cu(100) par spectroscopies UPS et HREELS (spectroscopie à haute résolution de pertes d'énergie) afin de démontrer que la rétrodonation de charge vers le métal peut être thermiquement activée.[197] Les spectres UPS à basse température montrent que la LUMO du F4-TCNQ devient occupée au moment de l'adsorption, cette donation de charge du métal vers la molécule fait apparaître un dipôle de surface associé à une augmentation du travail de sortie. À plus haute température, les spectres UPS présentent toujours une donation de charge du métal vers la molécule, mais on y observe aussi une réduction du travail de sortie. Les spectres HREELS montrent qu'à plus haute température les groupes nitriles du F4-TCNQ semblent impliqués dans une rétrodonation de la charge vers le métal. Cette rétrodonation concorde avec une réduction du dipôle de surface et par conséquent à une réduction du travail de sortie. Ainsi, cette étude expérimentale appuie les mécanismes de donation et rétrodonation que nous avons évoqués pour décrire les interfaces molécule-métal à fort transfert de charge.

Katayama *et al.* poursuivent leur étude expérimentale sur l'adsorption du F4-TCNQ sur une surface de Cu(100) par STM et STS afin de rapporter la reconstruction périodique de la paroi d'une marche monoatomique en contact avec les molécules.[198] À partir des images STM on constate qu'une monocouche de F4-TCNQ se greffe en bordure d'une marche de la surface de Cu(100) via les groupes nitriles. Suite à l'adsorption, on observe une réorganisation périodique des atomes en bordure de marche, c'est-à-dire quatre atomes de Cu par molécule de F4-TCNQ. Les spectres STS exposent la présence d'un fort transfert de charge localisé sur les groupes nitriles en contact avec la paroi. Cette étude supporte ainsi nos conclusions sur la reconstruction locale d'une interface molécule-métal à fort transfert de charge.

Suite à notre recherche sur la formation en chaîne des molécules de TCNE assistée par une reconstruction locale de la surface, le mécanisme d'assemblage supramoléculaire coordonné par des adatoms métalliques continue d'être largement observé expérimentalement.[96, 199, 200] Pourtant, les images STM de ces systèmes supramoléculaires présentent des contrastes caractéristiques qui peuvent tout aussi bien provenir d'une forte reconstruction locale de la surface. Dans ces cas spécifiques, une étude théorique ou expérimentale complémentaire semble nécessaire pour discriminer entre les deux mécanismes. D'ailleurs, Heim *et al.* ont réalisé des mesures par imagerie STM sur

la diffusion des complexes molécule-métal afin de valider sur l'origine de l'assemblage moléculaire observé.[199]

Plus récemment, Rojas *et al.* ont quant à eux étudié par STM et STS, ainsi que par calculs DFT, l'impact du transfert de charge à l'interface molécule-métal sur les interactions molécule-molécule d'une monocouche de molécules de tétraphénylporphyrines adsorbées sur divers métaux.[201] Tout d'abord, leurs images STM montrent que les interactions molécule-molécule sont répulsives (absence d'auto-assemblages moléculaires) lorsqu'une monocouche moléculaire est adsorbée sur une surface de Cu(111), tandis que ces interactions deviennent attractives (présence d'auto-assemblages moléculaires) sur la surface de Ag(111). La mesure du travail de sortie par STM et les calculs DFT confirment qu'un transfert de charge vers la molécule est plus élevé sur la surface de cuivre que sur celle d'argent. Cette accumulation de charge sur les molécules augmente la répulsion coulombienne entre molécules voisines et explique l'absence de structures auto-assemblées sur la surface de cuivre. Afin de moduler l'intensité du transfert de charge à l'interface molécule-métal, les auteurs ont déposé successivement 1 à 3 monocouches de Ag sur la surface de Cu(111). Les spectres STS révèlent que l'intensité du transfert de charge peut être bien contrôlée puisque l'état de Shockley du Cu(111) se déplace progressivement vers celui du Ag(111) à chaque ajout d'une monocouche de Ag. De plus on remarque sur les images STM qu'après l'ajout d'une troisième monocouche de Ag que les interactions molécule-molécule sont dorénavant attractives (présence d'auto-assemblages moléculaires). Cette étude démontre l'amplitude du transfert de charge à l'interface molécule-métal influence l'auto-assemblage de certaines molécules et laisse présager que ce phénomène peut être impliqué en partie dans la formation en chaîne du TCNE sur le Cu(100).

Concernant la multistabilité que l'on observe avec une molécule unique de TCNE sur une surface de Cu(111) semble constituer une nouvelle voie à explorer dans l'ingénierie de dispositifs électroniques composés de nanostructures. Récemment, une étude de Munery *et al.* par imagerie STM rapporte qu'un complexe molécule-métal, composé de trois molécules ioniques de dibenzoymethanate avec un atome métallique de ruthénium, adsorbé sur une surface de Ag(111) présente deux configurations d'adsorption.[202] La bistabilité du complexe avec la présence d'un atome paramagnétique rend ce système prédisposé à la conception de dispositifs moléculaires à effet Kondo. Une autre étude de Yang *et al.* ont conçu quant à eux une variété de nanostructures 1D et 2D multistables à partir d'adatoms bistables.[203] Ces nanostructures composées d'adatoms de In sur une surface de InAs(111)(2×2) ont été formées atome par atome à l'aide de manipulations STM. Une impulsion électrique envoyée de la pointe STM permet d'activer ou désactiver des portions de la nanostructure. L'imagerie STM a permis par la suite d'identifier dans quel état se retrouve la nanostructure. Dans cette dernière étude, la multistabilité provient d'un couplage entre plusieurs atomes bistables, et il serait intéressant d'étudier si un tel couplage peut être présent dans des nanostructures moléculaires composées de molécules multistables telles que le TCNE.

6.3 Travaux futurs

Récemment, un nouveau solveur du courant tunnel basé sur une approche statique a été incorporé au logiciel SPAGS-STM.[204] La particularité de ce solveur est qu'il permet d'appliquer des substitutions chimiques à un système et ensuite générer rapidement une seconde image STM du système modifié. Par exemple, il est possible d'imager tout d'abord une molécule de benzène (C_6H_6) adsorbée sur une surface de cuivre, pour ensuite imager une molécule de fluorobenzène (C_6H_5F) sur la même surface en substituant un atome d'hydrogène par un atome de fluor. Le gain de vitesse se produit au moment de l'évaluation des propriétés électroniques du système qui est réalisée de façon à mettre à jour uniquement les modifications liées à la substitution chimique plutôt que de recalculer l'ensemble des propriétés électroniques du système. Actuellement, la génération d'images STM avant et après la substitution chimique nécessite que l'ensemble des points du domaine de l'image doivent être recalculés. Pourtant, il est raisonnable de croire que lorsqu'une substitution chimique, telle qu'illustrée dans l'exemple du benzène et fluorobenzène, n'engendre qu'une modification locale du contraste STM. Le module de discrétisation développé lors de cette thèse pourrait être modifié pour permettre régénérer qu'une portion de l'image STM localisée autour de la substitution chimique. Tout d'abord, il faut déterminer arbitrairement un sous-domaine du maillage d'origine, par exemple on sélectionne l'ensemble des nœuds localisés à l'intérieur de 1 Å de la substitution chimique. On retire l'ensemble de ces nœuds à l'exception des nœuds situés à la frontière du sous-domaine. Ensuite, on génère une nouvelle image STM du sous-domaine en effectuant plusieurs cycles d'adaptation de maillage. Par après, on compare les courants tunnels des nœuds frontières avec ceux de l'image d'origine. Si cette comparaison ne révèle aucune différence significative, alors l'image finale du système modifié est ainsi obtenue sans avoir eu besoin de recalculer l'ensemble des points du domaine de l'image. Dans le cas où la comparaison révèle des différences significatives, il faut alors agrandir la taille du sous-domaine et poursuivre l'évaluation de l'image STM dans la région de l'extension du sous-domaine. On peut répéter cette dernière étape jusqu'à ce que la nouvelle frontière du sous-domaine corresponde à l'image d'origine.

La génération rapide d'images STM est le credo de notre logiciel SPAGS-STM. Dans un tel contexte, l'intégration d'approches théoriques plus précises pour l'évaluation du courant tunnel sont moins courantes, puisqu'elles engendrent d'importants coûts en temps de simulation et en ressources informatiques. Néanmoins, l'étude sur la multistabilité électronique décrite au Chapitre 5 pourrait tirer profit d'une approche dynamique plus rigoureuse pour le traitement du transport électronique afin d'amener la simulation STM à l'analyse de l'état magnétique. En effet, les spectres STS expérimentaux montrent des pics reliés à des modes vibrationnels dans la molécule ainsi qu'une résonance Kondo attribuée à un état excité de la molécule. De tels phénomènes physiques ne peuvent pas être traités à l'intérieur du formalisme de transport électronique utilisé dans cette thèse. Afin d'étudier l'influence des modes vibrationnels, il faut prendre en compte les interactions

électron-phonon qui sont fortement affectées par la tension appliquée.[205] Ainsi, en introduisant les interactions électron-phonon sous la forme d'auto-énergie dans un formalisme de transport utilisant des fonctions de Green hors-équilibre (NEGF), il devient possible d'étudier de manière plus réaliste le transport inélastique relatif aux modes vibrationnels de la molécule.[206] Afin d'observer théoriquement la résonance Kondo que l'on a observée expérimentalement, il faut considérer l'état excité de la molécule. Ceci peut être réalisé avec l'utilisation d'un hamiltonien obtenu par TDDFT. À partir d'un formalisme de transport hors-équilibre qui considère les interactions électron-phonon et utilise un hamiltonien issu de la TDDFT,[207] l'état magnétique rapporté dans cette thèse aurait possiblement pu être observé après de longues simulations STM exigeant beaucoup de ressources numériques.

La multistabilité observée dans le cas de l'adsorption du TCNE sur la surface de Cu(111) est une qualité recherchée dans le développement de mémoires RAM moléculaires.[208] En effet, la possibilité de commuter à volonté entre deux états métastables dont un qui présente une nature magnétique constitue le fonctionnement de base d'un bit de mémoire. Idéalement, un tel dispositif devrait être fonctionnel à température ambiante, mais nous avons identifié que les molécules de TCNE commencent à diffuser sur la surface de Cu(111) à partir de 55 K. Par contre, les assemblages du TCNE en chaîne et en îlot sur la surface de Cu(100) restent stables à température ambiante.[122] Pour approfondir notre étude des assemblages de TCNE sur la surface de Cu(100), il serait très intéressant de reproduire les expériences STM par impulsions électriques réalisées sur la surface de Cu(111). Ceci permettrait de vérifier si ces assemblages à température ambiante présentent une bistabilité similaire à celle reliée aux états TCNE- β et TCNE- δ . Nos calculs DFT nous indiquent que les géométries d'adsorption de la molécule de TCNE sur les surfaces de Cu(100) et de Cu(111) présentent *a priori* des similitudes qui laissent présager qu'une impulsion électrique pourrait exciter une molécule d'un assemblage dans un nouvel état magnétique. D'ailleurs, nous avons émis l'hypothèse que l'origine magnétique du TCNE provenait d'une déformation moléculaire additionnelle associée à un mode vibrationnel de la liaison centrale C=C. Des expériences supplémentaires, telles que par spectroscopie HREELS, pourraient valider la nature vibrationnelle de l'état magnétique du TCNE observé sur la surface de Cu(111).

RÉFÉRENCES

- [1] FOSTER, A. S. et HOFER, W. A. (2006). *Scanning probe microscopy : atomic scale engineering by forces and currents*. Springer Verlag, New York, États-Unis.
- [2] SAMORÌ, P. (2006). *Scanning probe microscopies beyond imaging : manipulation of molecules and nanostructures*. VCH-Wiley, Allemagne.
- [3] BINNING, G., ROHRER, H., GERBER, C. et WEIBEL, E. (1982). Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49, 57–61.
- [4] CROMMIE, M., LUTZ, C. et EIGLER, D. (1993). Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science*, 262, 218–220.
- [5] HEINRICH, A., LUTZ, C., GUPTA, J. et EIGLER, D. (2002). Molecule cascades. *Science*, 298, 1381–1387.
- [6] OTERO, R., ROSEI, F. et BESENBACHER, F. (2006). Scanning tunneling microscopy manipulation of complex organic molecules on solid surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 57, 497–525.
- [7] MARTEL, R., AVOURIS, P. et LYO, I.-W. (1996). Molecularly adsorbed oxygen species on Si(111)-(7×7) : STM-induced dissociative attachment studies. *Science*, 272, 385–388.
- [8] DUJARDIN, G., MAYNE, A. J. et ROSE, F. (1999). Surface molecular chain reaction initiated at STM-made individual active sites. *Physical Review Letters*, 82, 3448–3451.
- [9] FINCH, M., CHI, V. L., TAYLOR II, R. M., FALVO, M., WASHBURN, S. et SUPERFINE, R. (1995). Surface modification tools in a virtual environment interface to a scanning probe microscope. *SI3D '95 : Proceedings of the 1995 symposium on Interactive 3D graphics*. 13–18.
- [10] FALVO, M. R., CLARY, G., TAYLOR II, R. M., CHI, V., BROOKS JR., F. P., WASHBURN, S. et SUPERFINE, R. (1997). Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, 389, 582–584.
- [11] FALVO, M., TAYLOR II, R. M., HELSER, A., CHI, V., BROOKS JR., F. P., WASHBURN, S. et SUPERFINE, R. (1999). Nanometre-scale rolling and sliding of carbon nanotubes. *Nature*, 397, 236–238.
- [12] BOCQUET, M.-L. et WANG, B. (2010). Metal-organic interaction probed by first principles STM simulations. *Progress in Surface Science*, 85, 435–459.
- [13] REPP, J., MEYER, G., OLSSON, F. E. et PERSSON, M. (2004). Controlling the charge state of individual gold adatoms. *Science*, 305, 493–495.
- [14] RUFFIEUX, P., PALOTAS, K., GRONING, O., WASSERFALLEN, D., MULLEN, K., HOFER, W. A., GRONING, P. et FASEL, R. (2007). Site- and orientation-selective anchoring of a prototypical molecular building block. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 5007–5011.

- [15] HOFER, W. A., FOSTER, A. S. et SHLUGER, A. L. (2003). Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Reviews of Modern Physics*, 75, 1287–1331.
- [16] WEISS, P. S. et EIGLER, D. M. (1993). Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images : Benzene on Pt{111}. *Physical Review Letters*, 71, 3139–3142.
- [17] SAUTET, P. et BOCQUET, M.-L. (1994). Theoretical analysis of the site dependence of the shape of a molecule in STM images. *Surface Science*, 304, L445–L450.
- [18] AVIRAM, A. et RATNER, M. A. (1998). *Molecular electronics : Science and technology*, vol. 852. Annals of the New York Academy of Sciences, New York, États-Unis.
- [19] RATNER, M. A. (2002). Introducing molecular electronics. *Materials Today*, 5, 20–27.
- [20] HEATH, J. R. et RATNER, M. A. (2003). Molecular electronics. *Physics Today*, 56, 43–49.
- [21] AVIRAM, A. et RATNER, M. A. (1974). Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29, 277–283.
- [22] SALOMON, A., CAHEN, D., LINDSAY, S., TOMFOHR, J., ENGELKES, V. B. et FRISBIE, C. D. (2003). Comparison of electronic transport measurements on organic molecules. *Advanced Materials*, 15, 1881–1890.
- [23] JOACHIM, C. et RATNER, M. A. (2005). Molecular electronics : Some views on transport junctions and beyond. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 8801–8808.
- [24] LINDSAY, S. M. et RATNER, M. A. (2007). Molecular transport junctions : Clearing mists. *Advanced Materials*, 19, 23–31.
- [25] TANG, C. W. et VANSLYKE, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51, 913–915.
- [26] GREENHAM, N. C. et FRIEND, R. H. (1996). Semiconductor device physics of conjugated polymers. *Solid State Physics*, 49, 1–149.
- [27] HEEGER, A. J. (2001). Nobel Lecture : Semiconducting and metallic polymers : The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 73, 681–700.
- [28] MANRIQUEZ, J. M., YEE, G. T., MCLEAN, R. S., EPSTEIN, A. J. et MILLER, J. S. (1991). A room-temperature molecular/organic-based magnet. *Science*, 252, 1415–1417.
- [29] MILLER, J. S. (2000). Organometallic- and organic-based magnets : New chemistry and new materials for the new millennium. *Inorganic Chemistry*, 39, 4392–4408.
- [30] JAIN, R., KABIR, K., GILROY, J. B., MITCHELL, K. A. R., WONG, K. et HICKS, R. G. (2007). High-temperature metal–organic magnets. *Nature*, 445, 291–294.
- [31] ADAMS, D. M., BRUS, L., CHIDSEY, C. E. D., CREAGER, S., CREUTZ, C., KAGAN, C. R., KAMAT, P. V., LIEBERMAN, M., LINDSAY, S., MARCUS, R. A., METZGER,

- R. M., MICHEL-BEYERLE, M. E., MILLER, J. R., NEWTON, M. D., ROLISON, D. R., SANKEY, O., SCHANZE, K. S., YARDLEY, J. et ZHU, X. (2003). Charge transfer on the nanoscale : current status. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 6668–6697.
- [32] CAHEN, D. et KAHN, A. (2003). Electron energetics at surfaces and interfaces : Concepts and experiments. *Advanced Materials*, 15, 271–277.
- [33] CAHEN, D., KAHN, A. et UMBACH, E. (2005). Energetics of molecular interfaces. *Materials Today*, 8, 32–41.
- [34] ROSEI, F. (2004). Nanostructured surfaces : challenges and frontiers in nanotechnology. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16, S1373–S1436.
- [35] CICOIRA, F., SANTATO, C. et ROSEI, F. (2008). *Two-dimensional nanotemplates as surface cues for the controlled assembly of organic molecules*. Springer-Verlag, Allemagne.
- [36] JOACHIM, C., GIMZEWSKI, J. K., SCHLITTLER, R. R. et CHAVY, C. (1995). Electronic transparency of a single C_{60} molecule. *Physical Review Letters*, 74, 2102–2105.
- [37] REED, M. A., ZHOU, C., MULLER, C. J., BURGIN, T. P. et TOUR, J. M. (1997). Conductance of a molecular junction. *Science*, 278, 252–254.
- [38] HEURICH, J., CUEVAS, J. C., WENZEL, W. et SCHÖN, G. (2002). Electrical transport through single-molecule junctions : From molecular orbitals to conduction channels. *Physical Review Letters*, 88, 256803(1)–(4).
- [39] NITZAN, A. et RATNER, M. A. (2003). Electron transport in molecular wire junctions. *Science*, 300, 1384–1389.
- [40] PARK, J., PASUPATHY, A. N., GOLDSMITH, J. I., CHANG, C., YAISH, Y., PETTA, J. R., RINKOSKI, M., SETHNA, J., ABRUÑA, H. D., MCEUEN, P. L. et RALPH, D. C. (2002). Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature*, 417, 722–725.
- [41] LIANG, W., SHORES, M. P., BOCKRATH, M., LONG, J. R. et PARK, H. (2002). Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, 417, 725–729.
- [42] SCHOONVELD, W. A., WILDEMAN, J., FICHO, D., BOBBERT, P. A., VAN WEES, B. J. et KLAPWIJK, T. M. (2000). Coulomb-blockade transport in single-crystal organic thin-film transistors. *Nature*, 404, 977–980.
- [43] DATTA, S. (2003). *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, Royaume-Uni.
- [44] JOACHIM, C. et RATNER, M. A. (2004). Molecular wires : guiding the super-exchange interactions between two electrodes. *Nanotechnology*, 15, 1065–1075.
- [45] WEISS, E. A., KRIEBEL, J. K., RAMPI, M. A. et WHITESIDES, G. M. (2007). The study of charge transport through organic thin films : mechanism, tools and applications.

- Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365, 1509–1537.
- [46] DUBOIS, L. H. et NUZZO, R. G. (1992). Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43, 437–463.
 - [47] SCHREIBER, F. (2000). Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65, 151–257.
 - [48] LOVE, J. C., ESTROFF, L. A., KRIEBEL, J. K., NUZZO, R. G. et WHITESIDES, G. M. (2005). Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105, 1103–1170.
 - [49] LIPPEL, P. H., WILSON, R. J., MILLER, M. D., WÖLL, C. et CHIANG, S. (1989). High-resolution imaging of copper-phthalocyanine by scanning-tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 62, 171–174.
 - [50] BOLAND, J. J. (1990). Structure of the H-saturated Si(100) surface. *Physical Review Letters*, 65, 3325–3328.
 - [51] BINNIG, G., QUATE, C. F. et GERBER, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56, 930–933.
 - [52] GROSS, L., MOHN, F., MOLL, N., LILJEROTH, P. et MEYER, G. (2009). The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, 325, 1110–1114.
 - [53] DUBOIS, L. H., ZEGARSKI, B. R. et NUZZO, R. G. (1993). Molecular ordering of organosulfur compounds on Au (111) and Au (100) : Adsorption from solution and in ultra-high vacuum. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 678–688.
 - [54] WOLF, S. G., LANDAU, E. M., LAHAV, M., LEISEROWITZ, L., DEUTSCH, M., KJAER, K. et ALS-NIELSEN, J. (1988). A synchrotron X-ray study of a solid-solid phase transition in a two-dimensional crystal. *Science*, 242, 1286–1290.
 - [55] BARTON, S. W., THOMAS, B. N., FLOM, E. B., RICE, S. A., LIN, B., PENG, J. B., KETTERSON, J. B. et DUTTA, P. (1988). X-ray diffraction study of a Langmuir monolayer of C₂₁H₄₃OH. *The Journal of Chemical Physics*, 89, 2257–2270.
 - [56] CHIDSEY, C. E. D., LIU, G. Y., ROWNTREE, P. et SCOLES, G. (1989). Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low energy helium diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 91, 4421–4423.
 - [57] OURA, K., LIFSHITS, V. G., SARANIN, A. A., ZOTOV, A. V. et KATAYAMA, M. (2003). Surface Science-An introduction, Advanced Texts in Physics.
 - [58] GENSTERBLUM, G., PIREAUX, J. J., THIRY, P. A., CAUDANO, R., VIGNERON, J. P., LAMBIN, P., LUCAS, A. A. et KRÄTSCHMER, W. (1991). High-resolution electron-energy-loss spectroscopy of thin films of C₆₀ on Si(100). *Physical Review Letters*, 67, 2171–2174.

- [59] WU, C. I., HIROSE, Y., SIRRINGHAUS, H. et KAHN, A. (1997). Electron-hole interaction energy in the organic molecular semiconductor PTCDA. *Chemical Physics Letters*, 272, 43–47.
- [60] ZHU, X. Y. (2002). Electron transfer at molecule-metal interfaces : a two-photon photoemission study. *Annual Review of Physical Chemistry*, 53, 221–247.
- [61] PROBST, M. et HAIGHT, R. (1997). Unoccupied molecular orbital states of tris (8-hydroxy quinoline) aluminum : Observation and dynamics. *Applied Physics Letters*, 71, 202–204.
- [62] ZHU, X. Y. (2004). Electronic structure and electron dynamics at molecule-metal interfaces : implications for molecule-based electronics. *Surface Science Reports*, 56, 1–83.
- [63] STÖHR, J. (1992). *NEXAFS spectroscopy*. Springer-Verlag, Allemagne.
- [64] TABORSKI, J., VÄTERLEIN, P., DIETZ, H., ZIMMERMANN, U. et UMBACH, E. (1995). NEXAFS investigations on ordered adsorbate layers of large aromatic molecules. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 75, 129–147.
- [65] AGRANOVICH, V. M. et LA ROCCA, G. C. (2002). *Organic nanostructures : science and applications*. IOS Press, Pays-Bas.
- [66] TSIPER, E. V., SOOS, Z. G., GAO, W. et KAHN, A. (2002). Electronic polarization at surfaces and thin films of organic molecular crystals : PTCDA. *Chemical Physics Letters*, 360, 47–52.
- [67] FEENSTRA, R. M. (1994). Tunneling spectroscopy of the (110) surface of direct-gap III-V semiconductors. *Physical Review B*, 50, 4561–4570.
- [68] ALVARADO, S. F., ROSSI, L., MÜLLER, P. et RIEß, W. (2001). Charge-carrier injection into CuPc thin films : a scanning tunneling microscopy study. *Synthetic Metals*, 122, 73–77.
- [69] GESQUIÈRE, A., DE FEYTER, S., DE SCHRYVER, F. C., SCHOONBEEK, F., VAN ESCH, J., KELLOGG, R. M. et FERINGA, B. L. (2001). Supramolecular π -stacked assemblies of bis (urea)-substituted thiophene derivatives and their electronic properties probed with scanning tunneling microscopy and scanning tunneling spectroscopy. *Nano Letters*, 1, 201–206.
- [70] ALEMANI, M., PETERS, M. V., HECHT, S., RIEDER, K. H., MORESCO, F. et GRILL, L. (2006). Electric field-induced isomerization of azobenzene by STM. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 14446–14447.
- [71] PARK, H., LIM, A. K. L., ALIVISATOS, A. P., PARK, J. et MCEUEN, P. L. (1999). Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75, 301–303.
- [72] DI VENTRA, M., PANTELIDES, S. T. et LANG, N. D. (2000). First-principles calculation of transport properties of a molecular device. *Physical Review Letter*, 84, 979–982.

- [73] MANN, B. et KUHN, H. (1971). Tunneling through fatty acid salt monolayers. *Journal of Applied Physics*, 42, 4398–4405.
- [74] HOLMLIN, R. E., HAAG, R., CHABINYC, M. L., ISMAGILOV, R. F., COHEN, A. E., TERFORT, A., RAMPI, M. A. et WHITESIDES, G. M. (2001). Electron transport through thin organic films in metal–insulator–metal junctions based on self-assembled monolayers. *Journal of American Chemical Society*, 123, 5075–5085.
- [75] AKKERMAN, H. B., BLOM, P. W. M., DE LEEUW, D. M. et DE BOER, B. (2006). Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature*, 441, 69–72.
- [76] BUMM, L. A., ARNOLD, J. J., DUNBAR, T. D., ALLARA, D. L. et WEISS, P. S. (1999). Electron transfer through organic molecules. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 8122–8127.
- [77] XUE, Y., DATTA, S., HONG, S., REIFENBERGER, R., HENDERSON, J. I. et KUBIAK, C. P. (1999). Negative differential resistance in the scanning-tunneling spectroscopy of organic molecules. *Physical Review B*, 59, R7852–R7855.
- [78] CYGAN, M. T., DUNBAR, T. D., ARNOLD, J. J., BUMM, L. A., SHEDLOCK, N. F., BURGIN, T. P., JONES II, L., ALLARA, D. L., TOUR, J. M. et WEISS, P. S. (1998). Insertion, conductivity, and structures of conjugated organic oligomers in self-assembled alkanethiol monolayers on Au {111}. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 2721–2732.
- [79] DATTA, S., TIAN, W., HONG, S., REIFENBERGER, R., HENDERSON, J. I. et KUBIAK, C. P. (1997). Current-voltage characteristics of self-assembled monolayers by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 79, 2530–2533.
- [80] JOACHIM, C., GIMZEWSKI, J. K., SCHLITTLER, R. R. et CHAVY, C. (1995). Electronic transparency of a single C₆₀ molecule. *Physical Review Letters*, 74, 2102–2105.
- [81] DAI, H., WONG, E. W. et LIEBER, C. M. (1996). Probing electrical transport in nanomaterials : Conductivity of individual carbon nanotubes. *Science*, 272, 523–526.
- [82] YANO, K., KYOGAKU, M., KURODA, R., SHIMADA, Y., SHIDO, S., MATSUDA, H., TAKIMOTO, K., ALBRECHT, O., EGUCHI, K. et NAKAGIRI, T. (1996). Nanometer scale conductance change in a Langmuir-Blodgett film with the atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 68, 188–190.
- [83] KLEIN, D. L. et MCEUEN, P. L. (1995). Conducting atomic force microscopy of alkane layers on graphite. *Applied Physics Letters*, 66, 2478–2480.
- [84] SAUTET, P. (1997). Atomic adsorbate identification with the STM : a theoretical approach. *Surface Science*, 374, 406–417.
- [85] STROSCIO, J. A. et EIGLER, D. M. (1991). Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope. *Science*, 254, 1319–1326.

- [86] BOCQUET, M.-L. et SAUTET, P. (1996). STM and chemistry : a qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface. *Surface Science*, 360, 128–136.
- [87] ROSEI, F., SCHUNACK, M., JIANG, P., GOURDON, A., LAEGSGAARD, E., STENSGAARD, I., JOACHIM, C. et BESENBACHER, F. (2002). Organic molecules acting as templates on metal surfaces. *Science*, 296, 328–331.
- [88] OTERO, R., ROSEI, F., NAITOH, Y., JIANG, P., THOSTRUP, P., GOURDON, A., LAEGSGAARD, E., STENSGAARD, I., JOACHIM, C. et BESENBACHER, F. (2004). Nanostructuring Cu surfaces using custom-designed molecular molds. *Nano Letters*, 4, 75–78.
- [89] SCHUNACK, M., PETERSEN, L., KÜHNLE, A., LAEGSGAARD, E., STENSGAARD, I., JOHANNSEN, I. et BESENBACHER, F. (2001). Anchoring of organic molecules to a metal surface : HtBDC on Cu(110). *Physical Review Letters*, 86, 456–459.
- [90] GIMZEWSKI, J. K., MODESTI, S. et SCHLITTLER, R. R. (1994). Cooperative self-assembly of Au atoms and C₆₀ on Au(110) surfaces. *Physical Review Letters*, 72, 1036–1039.
- [91] MURRAY, P. W., PEDERSEN, M. O., LAEGSGAARD, E., STENSGAARD, I. et BESENBACHER, F. (1997). Growth of C₆₀ on Cu(110) and Ni(110) surfaces : C₆₀-induced interfacial roughening . *Physical Review B*, 55, 9360–9363.
- [92] WECKESSER, J., CEPEK, C., FASEL, R., BARTH, J. V., BAUMBERGER, F., GREBER, T. et KERN, K. (2001). Binding and ordering of C₆₀ on Pd (110) : Investigations at the local and mesoscopic scale. *The Journal of Chemical Physics*, 115, 9001–9009.
- [93] LAWRENCE, D. S., JIANG, T. et LEVETT, M. (1995). Self-assembling supramolecular complexes. *Chemical Reviews*, 95, 2229–2260.
- [94] LEHN, J.-M. (2002). Toward self-organization and complex matter. *Science*, 295, 2400–2403.
- [95] LEHN, J.-M. (2004). Supramolecular chemistry : from molecular information towards self-organization and complex matter. *Reports on progress in physics*, 67, 249–265.
- [96] BARTH, J. V. (2009). Fresh perspectives for surface coordination chemistry. *Surface Science*, 603, 1533–1541.
- [97] STEPANOW, S., LIN, N., PAYER, D., SCHLICKUM, U., KLAPPENBERGER, F., ZOPPELLARO, G., RUBEN, M., BRUNE, H., BARTH, J. et KERN, K. (2007). Surface-assisted assembly of 2D metal–organic networks that exhibit unusual threefold coordination symmetry. *Angewandte Chemie*, 119, 724–727.
- [98] SCHLICKUM, U., DECKER, R., KLAPPENBERGER, F., ZOPPELLARO, G., KLYATSKAYA, S., RUBEN, M., SILANES, I., ARNAU, A., KERN, K., BRUNE, H. et BARTH, J. V. (2007). Metal-organic honeycomb nanomeshes with tunable cavity size. *Nano Letters*, 7, 3813–3817.

- [99] TAIT, S. L., LANGNER, A., LIN, N., STEPANOW, S., RAJADURAI, C., RUBEN, M. et KERN, K. (2007). One-dimensional self-assembled molecular chains on Cu(100) : Interplay between surface-assisted coordination chemistry and substrate commensurability. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 10982–10987.
- [100] STEPANOW, S., LINGENFELDER, M., DMITRIEV, A., SPILLMANN, H., DELVIGNE, E., LIN, N., DENG, X., CAI, C., BARTH, J. et KERN, K. (2004). Steering molecular organization and host–guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems. *Nature Materials*, 3, 229–233.
- [101] STEPANOW, S., LIN, N., BARTH, J. V. et KERN, K. (2006). Non-covalent binding of fullerenes and biomolecules at surface-supported metallosupramolecular receptors. *Chemical Communications*, 20, 2153–2155.
- [102] MAKSYMOWYCH, P., SORESCU, D. C. et YATES, J. T. (2006). Gold-adatom-mediated bonding in self-assembled short-chain alkanethiolate species on the Au(111) surface. *Physical Review Letters*, 97, 146103(1)–(4).
- [103] BARTH, J., WECKESSER, J., LIN, N., DMITRIEV, A. et KERN, K. (2003). Supramolecular architectures and nanostructures at metal surfaces. *Applied Physics A*, 76, 645–652.
- [104] BJÖRK, J., MATENA, M., DYER, M. S., ENACHE, M., LOBO-CHECA, J., GADE, L. H., JUNG, T. A., STÖHR, M. et PERSSON, M. (2010). STM fingerprint of molecule–adatom interactions in a self-assembled metal–organic surface coordination network on Cu(111). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 8815–8821.
- [105] CUI, X., PRIMAK, A., ZARATE, X., TOMFOHR, J., SANKEY, O., MOORE, A., MOORE, T., GUST, D., HARRIS, G. et LINDSAY, S. (2001). Reproducible measurement of single-molecule conductivity. *Science*, 294, 571–574.
- [106] STREETMAN, B. G. et BANERJEE, S. K. (2010). *Solid state electronic devices*, sixième édition. Prentice-Hall, États-Unis.
- [107] SUNG, S.-S. et HOFFMANN, R. (1985). How carbon monoxide bonds to metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 107, 578–584.
- [108] HOFFMANN, R. (1988). A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces. *Reviews of Modern Physics*, 60, 601–628.
- [109] NARIOKA, S., ISHII, H., YOSHIMURA, D., SEI, M., OUCHI, Y., SEKI, K., HASEGAWA, S., MIYAZAKI, T., HARIMA, Y. et YAMASHITA, K. (1995). The electronic structure and energy level alignment of porphyrin/metal interfaces studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 67, 1899–1901.
- [110] HIROSE, Y., KAHN, A., ARISTOV, V., SOUKIASSIAN, P., BULOVIĆ, V. et FORREST, S. R. (1996). Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces : Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA. *Physical Review B*, 54, 13748–13758.

- [111] HILL, I., RAJAGOPAL, A., KAHN, A. et HU, Y. (1998). Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces. *Applied Physics Letters*, 73, 662–664.
- [112] VAZQUEZ, H., OSZWALDOWSKI, R., POU, P., ORTEGA, J., PEREZ, R., FLORES, F. et KAHN, A. (2004). Dipole formation at metal/PTCDA interfaces : role of the charge neutrality level. *Europhysics Letters*, 65, 802–808.
- [113] SOE, W.-H., MANZANO, C., DE SARKAR, A., CHANDRASEKHAR, N. et JOACHIM, C. (2009). Direct observation of molecular orbitals of pentacene physisorbed on Au(111) by scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 102, 176102(1)–(4).
- [114] FERRETTI, A., BALDACCHINI, C., CALZOLARI, A., DI FELICE, R., RUINI, A., MOLINARI, E. et BETTI, M. G. (2007). Mixing of electronic states in pentacene adsorption on copper. *Physical Review Letters*, 99, 046802(1)–(4).
- [115] KHATKALE, M. S. et DEVLIN, J. P. (1979). Infrared spectra of the di- and trianion salts of tetracyanoethylene. assignments and vibronic effects. *The Journal of Physical Chemistry*, 83, 1636–1640.
- [116] MILLER, J. S. (2006). Tetracyanoethylene (TCNE) : The characteristic geometries and vibrational absorptions of its numerous structures. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 2508–2525.
- [117] KAMNA, M. M., GRAHAM, T. M., LOVE, J. C. et WEISS, P. S. (1998). Strong electronic perturbation of the Cu{111} surface by 7,7',8,8'-tetracyanoquinonedimethane. *Surface Science*, 419, 12–23.
- [118] ROMANER, L., HEIMEL, G., BREDAS, J.-L., GERLACH, A., SCHREIBER, F., JOHNSON, R. L., ZEGENHAGEN, J., DUHM, S., KOCH, N. et ZOJER, E. (2007). Impact of bidirectional charge transfer and molecular distortions on the electronic structure of a metal-organic interface. *Physical Review Letters*, 99, 256801.
- [119] FOSTER, R. (1969). *Organic charge-transfer complexes*. Academic Press.
- [120] KEBARLE, P. et CHOWDHURY, S. (1987). Electron affinities and electron-transfer reactions. *Chemical Reviews*, 87, 513–534.
- [121] ZAMBELLI, T., GOUDEAU, S., LAGOUTE, J., GOURDON, A., BOUJU, X. et GAUTHIER, S. (2006). Molecular self-assembly of jointed molecules on a metallic substrate : From single molecule to monolayer. *ChemPhysChem*, 7, 1917–1920.
- [122] WEGNER, D., YAMACHIKA, R., WANG, Y., BRAR, V. W., BARTLETT, B. M., LONG, J. R. et CROMMIE, M. F. (2008). Single-molecule charge transfer and bonding at an organic/inorganic interface : Tetracyanoethylene on noble metals. *Nano Letters*, 8, 131–135.
- [123] CHOWDHURY, S. et KEBARLE, P. (1986). Electron affinities of di- and tetracyanoethylene and cyanobenzenes based on measurements of gas-phase electron-transfer equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 5453–5459.

- [124] WIBERG, E., WIBERG, N. et HOLLEMAN, A. F. (2001). *Holleman-Wiberg's inorganic chemistry*. Academic Press, New York, États-Unis.
- [125] RANGGER, G. M., ROMANER, L., HOFMANN, O. T., HEIMEL, G., RAMSEY, M. G. et ZOJER, E. (2010). Analysis of bonding between conjugated organic molecules and noble metal surfaces using orbital overlap populations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6, 3481–3489.
- [126] BEDWANI, S., GUIBAULT, F. et ROCHEFORT, A. (2008). Nanoscale adaptive meshing for rapid STM imaging. *Journal of Computational Physics*, 227, 6720–6726.
- [127] MARTIN, R. M. (2004). *Electronic structure*. Cambridge University Press.
- [128] HOHENBERG, P. et KOHN, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, B864–B871.
- [129] KOHN, W. et SHAM, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, A1133–A1138.
- [130] DIRAC, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 376–385.
- [131] CEPERLEY, D. M. et ALDER, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566–569.
- [132] VOSKO, S. H., WILK, L. et NUSAIR, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200–1211.
- [133] PERDEW, J. P. et ZUNGER, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23, 5048–5079.
- [134] COLE, L. A. et PERDEW, J. P. (1982). Calculated electron affinities of the elements. *Physical Review A*, 25, 1265–1271.
- [135] PERDEW, J. P. et WANG, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45, 13244–13249.
- [136] LEVINE, I. N. (1983). *Quantum chemistry*, cinquième édition. Prentice Hall, États-Unis.
- [137] PULAY, P. (1987). Analytical derivative methods in quantum chemistry. *Advances in Chemical Physics*, 241–286.
- [138] BROYDEN, C. G. (1965). A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Mathematics of Computation*, 19, 577–593.
- [139] MULLIKEN, R. S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23, 1833–1840.
- [140] BACHRACH, S. M. (1994). Population analysis and electron densities from quantum mechanics. *Reviews in Computational Chemistry*, 171–228.

- [141] CHIPOT, C., MAIGRET, B., RIVAIL, J. L. et SCHERAGA, H. A. (1992). Modeling amino acid side chains. 1. determination of net atomic charges from ab initio self-consistent-field molecular electrostatic properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 96, 10276–10284.
- [142] TERSOFF, J. et HAMANN, D. (1983). Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 50, 1998–2001.
- [143] TERSOFF, J. et HAMANN, D. (1985). Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31, 805–813.
- [144] SAUTET, P. et JOACHIM, C. (1988). Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. *Physical Review B*, 38, 12238–12247.
- [145] SAUTET, P. et JOACHIM, C. (1988). Electronic interference produced by a benzene embedded in a polyacetylene chain. *Chemical Physics Letters*, 153, 511–516.
- [146] BEVAN, K. H., ZAHID, F., KIENLE, D. et GUO, H. (2007). First-principles analysis of the STM image heights of styrene on Si(100). *Physical Review B*, 76, 045325(1)–(10).
- [147] CERDÁ, J., VAN HOVE, M. A., SAUTET, P. et SALMERON, M. (1997). Efficient method for the simulation of STM images. I. Generalized Green-function formalism. *Physical Review B*, 56, 15885–15899.
- [148] JANTA-POLCZYNSKI, B. A., CERDÁ, J. I., ÉTHIER-MAJCHER, G., PIYAKIS, K. et ROCHEFORT, A. (2009). Parallel scanning tunneling microscopy imaging of low dimensional nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 104, 023702(1)–(8).
- [149] SOBEL, I. et FELDMAN, G. (1973). A 3×3 isotropic gradient operator for image processing. R. Duda et P. Hart, éditeurs, *Pattern Classification and Scene Analysis*, Wiley. 271–272.
- [150] CANNY, J. (1986). A computational approach to edge detection. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, PAMI-8, 679–98.
- [151] MARR, D. et HILDRETH, E. C. (1980). Theory of edge detection. *Proceedings of the Royal Society of London. B*, 207, 187–217.
- [152] MANOLE, C., VALLET, M.-G., DOMPIERRE, J. et GUIBAULT, F. (2005). Benchmarking second order derivatives recovery of a piecewise linear scalar field. *Proceedings of the 17th IMACS World Congress Scientific Computation, Applied Mathematics and Simulation*.
- [153] CORMEN, T. H., LEISERSON, C. E., RIVEST, R. L. et STEIN, C. (2002). *Introduction à l'algorithmique*, seconde édition. Dunod, Paris, France.
- [154] BÜTTIKER, M., IMRY, Y., LANDAUER, R. et PINHAS, S. (1985). Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*, 31, 6207–6215.
- [155] BEDWANI, S., WEGNER, D., CROMMIE, M. F. et ROCHEFORT, A. (2008). Strongly reshaped organic-metal interfaces : Tetracyanoethylene on Cu(100). *Physical Review Letters*, 101, 216105(1)–(4).

- [156] TENGSTEDT, C., DE JONG, M. P., KANCIURZEWSKA, A., CARLEGRIM, E. et FAHLMAN, M. (2006). X-ray magnetic circular dichroism and resonant photomission of $V(TCNE)_x$ hybrid magnets. *Physical Review Letters*, 96, 057209(1)–(4).
- [157] HARVEY, M. D., CRAWFORD, T. D. et YEE, G. T. (2008). Room-temperature and near-room-temperature molecule-based magnets. *Inorganic Chemistry*, 47, 5649–5655.
- [158] ERLEY, W. et IBACH, H. (1987). Spectroscopic evidence for surface anion radical formation of tetracyanoethylene adsorbed on copper(111) at 100 K : a high-resolution electron energy loss study. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 2947–2950.
- [159] JÄCKEL, F., PERERA, U. G. E., IANCU, V., BRAUN, K.-F., KOCH, N., RABE, J. P. et HLA, S.-W. (2008). Investigating molecular charge transfer complexes with a low temperature scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 100, 126102(1)–(4).
- [160] SOLER, J. M., ARTACHO, E., GALE, J. D., GARCIA, A., JUNQUERA, J., ORDEJON, P. et SANCHEZ-PORTAL, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14, 2745–2779.
- [161] TROULLIER, N. et MARTINS, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43, 1993–2006.
- [162] ROSEI, F., SCHUNACK, M., NAITOH, Y., JIANG, P., GOURDON, A., LAEGSGAARD, E., STENSGAARD, I., JOACHIM, C. et BESENBACHER, F. (2003). Properties of large organic molecules on metal surfaces. *Progress in Surface Science*, 71, 95–146.
- [163] HOBBS, C., KANTOROVICH, L. et GALE, J. D. (2005). An ab initio study of C_{60} adsorption on the Si(001) surface. *Surface Science*, 591, 45–55.
- [164] BOISVERT, G., MOUSSEAU, N. et LEWIS, L. J. (1998). Surface diffusion coefficients by thermodynamic integration : Cu on Cu(100). *Physical Review B*, 58, 12667–12670.
- [165] ARLINGHAUS, F. J., GAY, J. G. et SMITH, J. R. (1981). Surface states on *d*-band metals. *Physical Review B*, 23, 5152–5155.
- [166] LOO, B. H. (2003). Enhanced Raman spectroscopic study of interactions of tetracyanoethylene molecules with copper surfaces. *Journal of Molecular Structure*, 661-662, 451–457.
- [167] CHOI, T., BEDWANI, S., ROCHEFORT, A., CHEN, C.-Y., EPSTEIN, A. J. et GUPTA, J. A. (2010). A single molecule Kondo switch : Multistability of tetracyanoethylene on Cu(111). *Nano Letters*, 10, 4175–4180.
- [168] MCCREERY, R. L. (2004). Molecular electronic junctions. *Chemistry of Materials*, 16, 4477–4496.
- [169] YOO, J. W., CHEN, C. Y., JANG, H. W., BARK, C. W., PRIGODIN, V. N., EOM, C. B. et EPSTEIN, A. J. (2010). Spin injection/detection using an organic-based magnetic semiconductor. *Nature Materials*, 9, 638–642.

- [170] MANRIQUEZ, J. M., YEE, G. T., MCLEAN, R. S., EPSTEIN, A. J. et MILLER, J. S. (1991). A room-temperature molecular/organic-based magnet. *Science*, 252, 1415–1417.
- [171] YOO, J.-W., EDELSTEIN, R. S., LINCOLN, D. M., RAJU, N. P., XIA, C., POKHODNYA, K. I., MILLER, J. S. et EPSTEIN, A. J. (2006). Multiple photonic responses in films of organic-based magnetic semiconductor $V(\text{TCNE})_x$, $x \sim 2$. *Physical Review Letters*, 97, 247205(1)–(4).
- [172] WEGNER, D., YAMACHIKA, R., ZHANG, X., WANG, Y., BARUAH, T., PEDERSON, M. R., BARTLETT, B. M., LONG, J. R. et CROMMIE, M. F. (2009). Tuning molecule-mediated spin coupling in bottom-up-fabricated vanadium-tetracyanoethylene nanostructures. *Physical Review Letters*, 103, 087205(1)–(4).
- [173] MADHAVAN, V., CHEN, W., JAMNEALA, T., CROMMIE, M. F. et WINGREEN, N. S. (1998). Tunneling into a single magnetic atom : Spectroscopic evidence of the kondo resonance. *Science*, 280, 567–569.
- [174] IANCU, V., DESHPANDE, A. et HLA, S.-W. (2006). Manipulation of the Kondo effect via two-dimensional molecular assembly. *Physical Review Letters*, 97, 266603(1)–(4).
- [175] WAHL, P., DIEKHÖNER, L., WITTICH, G., VITALI, L., SCHNEIDER, M. A. et KERN, K. (2005). Kondo effect of molecular complexes at surfaces : Ligand control of the local spin coupling. *Physical Review Letters*, 95, 166601(1)–(4).
- [176] ZHAO, A., LI, Q., CHEN, L., XIANG, H., WANG, W., PAN, S., WANG, B., XIAO, X., YANG, J., HOU, J. G. et ZHU, Q. (2005). Controlling the Kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding. *Science*, 309, 1542–1544.
- [177] IANCU, V., DESHPANDE, A. et HLA, S.-W. (2006). Manipulating Kondo temperature via single molecule switching. *Nano Letters*, 6, 820–823.
- [178] PARKS, J. J., CHAMPAGNE, A. R., COSTI, T. A., SHUM, W. W., PASUPATHY, A. N., NEUSCAMMAN, E., FLORES-TORRES, S., CORNAGLIA, P. S., ALIGIA, A. A., BALSEIRO, C. A., CHAN, G. K.-L., ABRUÑA, H. D. et RALPH, D. C. (2010). Mechanical control of spin states in spin-1 molecules and the underscreened Kondo effect. *Science*, 328, 1370–1373.
- [179] CHOI, T., RUGGIERO, C. D. et GUPTA, J. A. (2008). Incommensurability and atomic structure of $c(2 \times 2)\text{N}/\text{Cu}(100)$: A scanning tunneling microscopy study. *Physical Review B*, 78, 035430(1)–(5).
- [180] NAGAOKA, K., JAMNEALA, T., GROBIS, M. et CROMMIE, M. F. (2002). Temperature dependence of a single Kondo impurity. *Physical Review Letters*, 88, 077205(1)–(4).
- [181] PAN, F. M., HEMMINGER, J. C. et USHIODA, S. (1985). Adsorption of tetracyanoethylene on a nickel(111) surface studied by Auger electron spectroscopy, thermal desorption spectroscopy, and Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 862–867.

- [182] HINKEL, J. J. et DEVLIN, J. P. (1973). Vibronic interactions, resonance Raman spectra and bond strengths for the radical anion salts of tetracyanoethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 58, 4750–4756.
- [183] PAASKE, J. et FLENSBERG, K. (2005). Vibrational sidebands and the Kondo effect in molecular transistors. *Physical Review Letters*, 94, 176801(1)–(4).
- [184] FERNÁNDEZ-TORRENTE, I., FRANKE, K. J. et PASCUAL, J. I. (2008). Vibrational Kondo effect in pure organic charge-transfer assemblies. *Physical Review Letters*, 101, 217203(1)–(4).
- [185] STIPE, B. C., REZAEI, M. A. et HO, W. (1998). Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, 280, 1732–1735.
- [186] KORTRIGHT, J. B., LINCOLN, D. M., EDELSTEIN, R. S. et EPSTEIN, A. J. (2008). Bonding, backbonding, and spin-polarized molecular orbitals : Basis for magnetism and semi-conducting transport in V[TCNE]_{x~2}. *Physical Review Letters*, 100, 257204(1)–(4).
- [187] ANDERSON, P. W. (1961). Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, 124, 41–53.
- [188] WU, S. W., OGAWA, N. et HO, W. (2006). Atomic-scale coupling of photons to single-molecule junctions. *Science*, 312, 1362–1365.
- [189] DIXON, D. A. et MILLER, J. S. (1987). Crystal and molecular structure of the charge-transfer salt of decamethylcobaltocene and tetracyanoethylene (2 :1) : {[Co(C5Me5)2]⁺}2[(NC)2CC(CN)2]²⁻. The electronic structures and spectra of [TCNE]_n (n = 0, 1-, 2-). *Journal of the American Chemical Society*, 109, 3656–3664.
- [190] LORENTE, N. et PERSSON, M. (2000). Theory of single molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Physical Review Letters*, 85, 2997–3000.
- [191] BANDYOPADHYAY, A., PATI, R., SAHU, S., PEPER, F. et FUJITA, D. (2010). Massively parallel computing on an organic molecular layer. *Nature Physics*, 6, 369–375.
- [192] KANTOROVICH, L. N., FOSTER, A. S., SHLUGER, A. L. et STONEHAM, A. M. (2000). Role of image forces in non-contact scanning force microscope images of ionic surfaces. *Surface Science*, 445, 283–299.
- [193] KOCH, N., DUHM, S., RABE, J. P., VOLLMER, A. et JOHNSON, R. L. (2005). Optimized hole injection with strong electron acceptors at organic-metal interfaces. *Physical Review Letters*, 95, 237601(1)–(4).
- [194] SCOTT, G. D. et NATELSON, D. (2010). Kondo resonances in molecular devices. *ACS Nano*, 4, 3560–3579.
- [195] SANTATO, C. et ROSEI, F. (2010). Organic/metal interfaces : Seeing both sides. *Nature Chemistry*, 2, 344–345.

- [196] TSENG, T. C., URBAN, C., WANG, Y., OTERO, R., TAIT, S. L., ALCAMÍ, M., ÉCIJA, D., TRELKA, M., GALLEGRO, J. M., LIN, N., KONUMA, M., STARKE, U., NEFEDOV, A., LANGNER, A., WÖLL, C., HERRANZ, M. A., MARTÍN, F., MARTÍN, N., KERN, K. et MIRANDA, R. (2010). Charge-transfer-induced structural rearrangements at both sides of organic/metal interfaces. *Nature Chemistry*, 2, 374–379.
- [197] KATAYAMA, T., MUKAI, K., YOSHIMOTO, S. et YOSHINOBU, J. (2010). Thermally activated transformation from a charge-transfer state to a rehybridized state of tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane on Cu(100). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2917–2921.
- [198] KATAYAMA, T., MUKAI, K., YOSHIMOTO, S. et YOSHINOBU, J. (2011). Reactive rearrangements of step atoms by adsorption and asymmetric electronic states of tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane on Cu (100). *Physical Review B*, 83, 153403(1)–(4).
- [199] HEIM, D., SEUFERT, K., AUWÄRTER, W., AURISICCHIO, C., FABBRO, C., BONIFAZI, D. et BARTH, J. V. (2010). Surface-assisted assembly of discrete porphyrin-based cyclic supramolecules. *Nano Letters*, 10, 122–128.
- [200] LILJEROTH, P., SWART, I., PAAVILAINEN, S., REPP, J. et MEYER, G. (2010). Single-molecule synthesis and characterization of metal–ligand complexes by low-temperature STM. *Nano Letters*, 10, 2475–2479.
- [201] ROJAS, G., CHEN, X., KUNKEL, D., NITZ, J., XIAO, J., DOWBEN, P., SIMPSON, S., ZUREK, E. et ENDERS, A. (2011). Surface state engineering of molecule-molecule interactions. *arXiv :1107.0306*. (soumis à *Advanced Functional Materials*).
- [202] MUNERY, S., RATEL-RAMOND, N., BENJALAL, Y., VERNISSE, L., GUILLERMET, O., BOUJU, X., CORATGER, R. et BONVOISIN, J. (2011). Synthesis and characterization of a series of Ruthenium tris(β -diketonato) complexes by an UHV-STM investigation and numerical calculations. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 2698–2705.
- [203] YANG, J., ERWIN, S. C., KANISAWA, K., NACCI, C. et FÖLSCH, S. (2011). Emergent multistability in assembled nanostructures. *Nano Letters*, 11, 2486–2489.
- [204] BOULANGER-LEWANDOWSKI, N. et ROCHEFORT, A. (2011). Intrusive STM imaging. *Physical Review B*, 83, 115430(1)–(11).
- [205] SERGUEEV, N., ROUBTSOV, D. et GUO, H. (2005). Ab initio analysis of electron-phonon coupling in molecular devices. *Physical Review Letters*, 95, 146803(1)–(4).
- [206] MEIR, Y. et WINGREEN, N. S. (1992). Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Physical Review Letters*, 68, 2512–2515.
- [207] GALPERIN, M. et TRETIK, S. (2008). Linear optical response of current-carrying molecular junction : A nonequilibrium Green’s function–time-dependent density functional theory approach. *The Journal of Chemical Physics*, 128, 124705(1)–(9).

- [208] COLLIER, C. P., MATTERSTEIG, G., WONG, E. W., LUO, Y., BEVERLY, K., SAM-PAIO, J., RAYMO, F. M., STODDART, J. F. et HEATH, J. R. (2000). A [2]catenane-based solid state electronically reconfigurable switch. *Science*, 289, 1172–1175.
- [209] DELAUNAY, B. N. (1934). Sur la sphère vide. *Bulletin of Academy of Sciences of the USSR*, 793–800.
- [210] FREY, P. J. et GEORGE, P. L. (2000). *Mesh generation, application to finite elements*. Hermes Science Publishing, Royaume-Uni.
- [211] BOWYER, A. (1981). Computing Dirichlet tessellations. *Computer Journal*, 24, 162–166.
- [212] WATSON, D. (1981). Computing the n -dimensional Delaunay tessellation with application to Voronoï polytopes. *Computer Journal*, 24, 167–172.
- [213] LAWSON, C. L. (1977). Software for C^1 surface interpolation. J. Rice, éditeur, *Mathematical Software III*, Academic Press. 161–194.
- [214] LEE, D. T. et SCHACTER, B. J. (1980). Two algorithms for constructing a Delaunay triangulation. *International Journal of Parallel Programming*, 9, 219–242.
- [215] DWYER, R. A. (1987). A faster divide-and-conquer algorithm for constructing Delaunay triangulations. *Algorithmica*, 2, 137–151.
- [216] GEORGE, P. L. (2001). *Maillage et adaptation*. Hermes Science Publishing, Royaume-Uni.
- [217] HOPPE, H., DEROSE, T., DUCHAMP, T., MCDONALD, J. et STUETZLE, W. (1993). Mesh optimization. *Proceedings ACM SIGGRAPH 93 Conference Computer Graphics*, 19–25.
- [218] SHI, Y. Q. et SUN, H. (2008). *Image and Video Compression for Multimedia Engineering : Fundamentals, Algorithms, and Standards*, seconde édition. CRC Press, États-Unis.
- [219] KOUWENHOVEN, L. et GLAZMAN, L. (2001). Revival of the Kondo effect. *Physics World*, 33–38.
- [220] FANO, U. (1961). Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124, 1866–1878.
- [221] PLIHAL, M. et GADZUK, J. W. (2001). Nonequilibrium theory of scanning tunneling spectroscopy via adsorbate resonances : Nonmagnetic and Kondo impurities. *Physical Review B*, 63, 085404(1)–(23).
- [222] MERINO, J. et GUNNARSSON, O. (2004). Simple model for scanning tunneling spectroscopy of noble metal surfaces with adsorbed Kondo impurities. *Physical Review B*, 69, 115404(1)–(10).

ANNEXE A

MAILLAGE DE DELAUNAY ET ADAPTATION

La discrétisation d'un domaine bidimensionnel se fait à l'aide d'un maillage structuré ou non-structuré. La Figure A.1 (a) montre une grille cartésienne, comme habituellement utilisée en imagerie STM, qui correspond à un maillage structuré où chaque maille carrée comprend quatre nœuds identifiés par les couples d'indices : (i, j) , $(i + 1, j)$, $(i, j + 1)$ et $(i + 1, j + 1)$. Un avantage pour ce type de grille est la simplicité de sa structure de données qui ordonnent les nœuds dans un tableau selon leurs indices i et j . Des maillages structurés peuvent aussi être non uniformes afin de raffiner une région en particulier du domaine. La Figure A.1 (b) donne l'exemple d'un maillage structuré non uniforme qui se concentre sur la partie centrale du domaine, toutefois une telle discrétisation implique un raffinement inutile de la frontière. Les maillages non-structurés, habituellement constitués de triangles ou qui peuvent inclure des quadrilatères dans une forme hybride (voir Figure A.1 (c) et (d)), permettent de discrétiser un domaine sans cette contrainte d'imposer des nœuds inutiles. En revanche, la structure de données qui les décrit se complexifie par l'ajout d'une notion de connectivité qui identifie pour chaque nœud ses voisins qui sont, contrairement aux maillages structurés, de nombre variable.

Dans l'idée de construire un maillage non uniforme sans contrainte sur la position des nœuds, la triangulation de Delaunay [209] est une approche largement connue et utilisée en éléments finis qui s'est démontrée à la fois robuste et facile à implémenter.[210] Le concept consiste à mailler un nuage de points dans un espace bidimensionnel tel que présenter dans la Figure A.2 (a). Pour chaque point du nuage, il existe une sous-région de l'espace bidimensionnel plus rapprochée à ce point qu'à tout autre point. En représentant la frontière de ces sous-régions que l'on nomme cellule, on obtient le diagramme de Voronoï (voir Figure A.2 (b)). Ce diagramme est la représentation duale de la triangulation de Delaunay, c'est-à-dire que si l'on relie avec une droite les points de chaque cellule de Voronoï adjacente, alors on obtient la triangulation de Delaunay comme illustrée dans la Figure A.2 (c).

À noter que pour un nuage de points donné, il n'existe qu'une solution (ou une famille de solutions équivalentes) qui mène à une triangulation de Delaunay. Cette solution respecte toujours le critère de Delaunay (voir Figure A.3), c'est-à-dire que chaque cercle circonscrit à un triangle ne contient aucun nœud du maillage. Ce critère est à l'origine d'un algorithme incrémental pour la construction de maillages de Delaunay.[211, 212] Celui-ci consiste à ajouter point après point dans un maillage, et reconstruire localement le maillage après chaque insertion. La Figure A.4 illustre les étapes de cet algorithme : l'identification des triangles dont leur cercle circonscrit contient le point P inséré, l'élimination de ces triangles pour former une cavité, et la reconstruction du maillage autour du

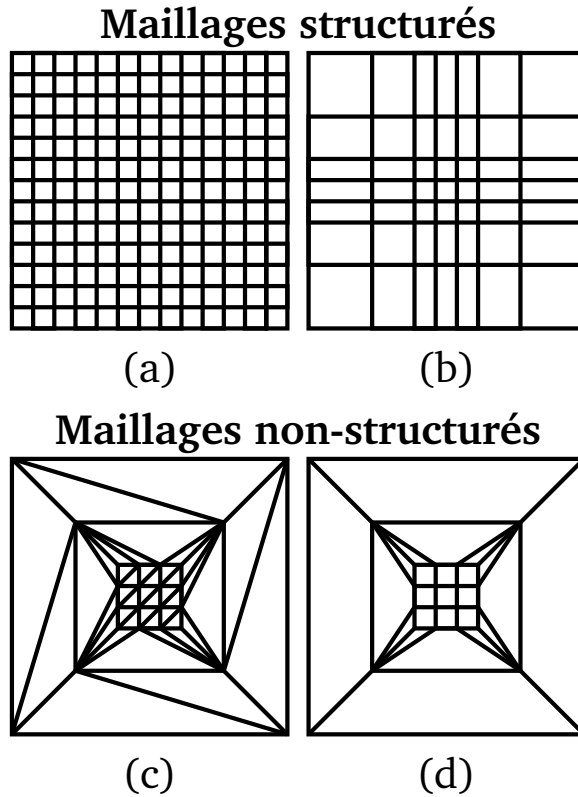


FIGURE A.1 Exemples de maillages structurés : (a) la grille cartésienne et (b) la grille non uniforme. Représentations de deux maillages non-structurés équivalents, construits à l'aide (c) de triangles et (d) d'un hybride triangles-quadrilatères.

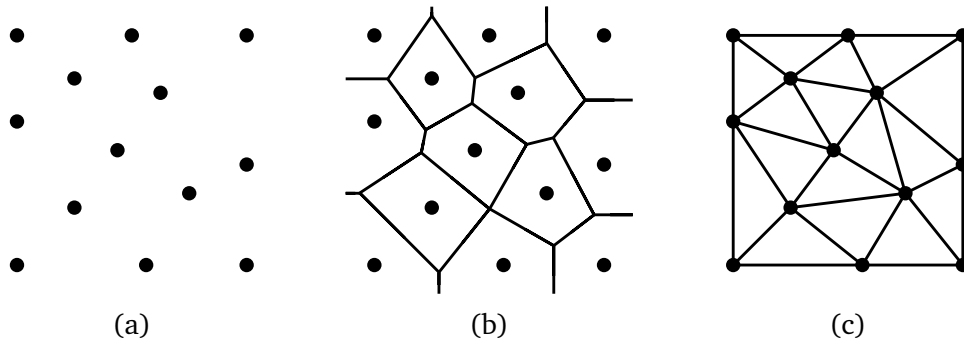


FIGURE A.2 Représentation d'un maillage de Delaunay : (a) nuage de points, (b) diagramme de Voronoï et (c) triangulation de Delaunay.

point P en le reliant aux différents nœuds de la cavité. La performance de l'algorithme incrémental est $O(n^2)$. [210] Un autre algorithme incrémental, par l'approche de revirement d'arêtes, permet d'obtenir en moyenne des performances en $O(n^{3/2})$, mais demeure en $O(n^2)$ dans les pires cas. [213] À ce jour, les algorithmes de triangulation les plus performants sont en $O(n \log n)$, et suivent une approche diviser pour régner plutôt qu'itérative. [214, 215]

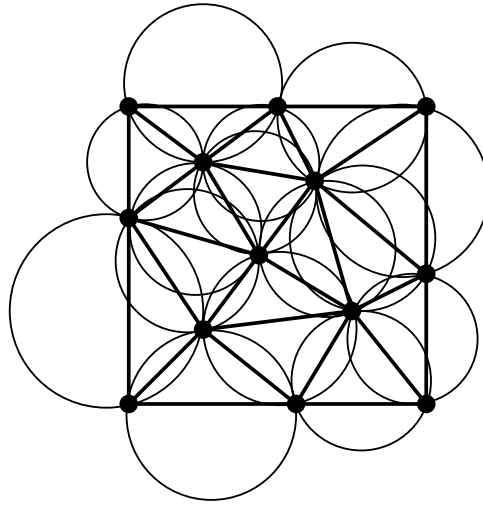


FIGURE A.3 Le critère de Delaunay indique qu'il n'y a aucun nœud d'inclus dans chacun des cercles circonscrits à un triangle.

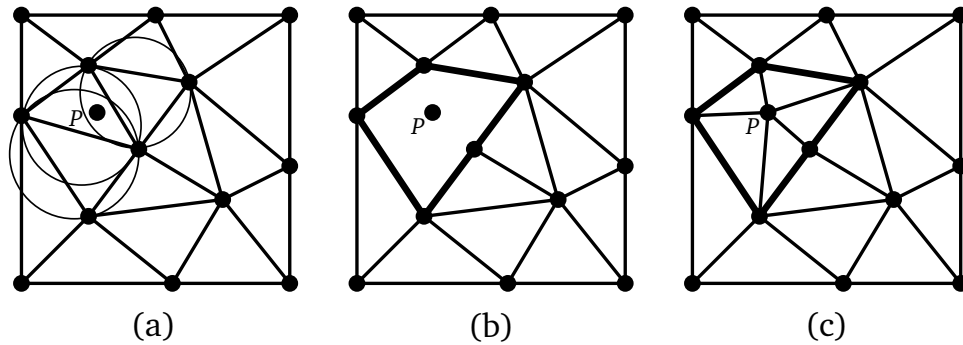


FIGURE A.4 Pour insérer un point P dans un maillage, (a) on identifie d'abord les triangles qui violent le critère de Delaunay, (b) on élimine ces triangles pour créer une cavité, et (c) on relie les nœuds de la cavité avec le point P .

L'insertion de nœuds est en soi très importante dans la génération de maillages adaptés, mais n'en demeure pas le seul élément. L'adaptation de maillage consiste à générer graduellement un maillage en limitant le nombre de nœuds et en déterminant judicieusement leurs positions afin d'obtenir une discrétisation optimale à la description d'un problème. Pour obtenir un maillage optimal, on répète une série d'opérations nodales, telles qu'insérer, retirer et déplacer un nœud, en suivant des règles d'adaptation.[216, 217] Ces règles dépendent habituellement d'un estimateur d'erreur propre au problème étudié et qui s'assurent de la diminution de l'erreur à l'issue de chaque itération de l'adaptation.

Validation du mailleur adaptatif

Afin de valider le modèle du mailleur adaptatif, on compare la qualité d'une image en format matriciel obtenue à l'aide d'un maillage adapté à celle d'une grille cartésienne haute résolution. Cette comparaison se base sur une mesure du signal sur bruit PSNR (*Peak Signal-to-Noise Ratio*) communément utilisée pour vérifier les algorithmes de compression d'images qui comparent l'image compressée à celle originale.[218] La procédure de validation consiste premièrement à générer une solution optimale $z_{\text{opt}}(\mathbf{x})$ à partir du maillage adapté et une solution de référence $z_{\text{ref}}(\mathbf{x})$ d'une grille cartésienne de résolution équivalente. Ensuite, on analyse pixel par pixel ces deux images de taille $M \times N$ en évaluant l'erreur quadratique moyenne ϵ_{RMS} ,

$$\epsilon_{\text{RMS}} = \sqrt{\|z_{\text{ref}}(\mathbf{x}) - z_{\text{opt}}(\mathbf{x})\|^2 / (M \times N)} \quad (\text{A.1})$$

Finalement, on évalue en décibel (dB) le PSNR entre les deux images calculées selon l'expression,

$$\text{PSNR} \equiv 20 \log(I_{\text{max}} / \epsilon_{\text{RMS}}) \quad \text{dB} \quad (\text{A.2})$$

où I_{max} est l'intensité maximale q'un pixel peut atteindre. Dans le cas d'un format d'image TIFF (*Tagged Image File Format*) et en utilisant une représentation 8-bit, I_{max} est égale à 255. Plus le PSNR est élevé, meilleur est la qualité de l'image optimisée.

Le choix du schéma de détection de contours influence le nombre de nœuds qui constituent le maillage adapté, ainsi que la qualité de l'image et de l'approximation des opérateurs différentiels. Sur un exemple simple d'une cloche gaussienne (voir la Figure A.5), on tente de vérifier si chaque schéma de détection de contours permet de relever les différentes portions du contraste étudié. La forme d'une cloche gaussienne se subdivise en trois régions : l'anneau intérieur et celui extérieur dont l'inflexion est élevée, et un anneau central d'inclinaison élevée. Le schéma uniforme couvre l'ensemble du contraste et environ 45% du domaine, ce schéma réduit du près de la moitié le nombre de nœuds que la grille cartésienne de référence. Les schémas de frontière et d'intensité mènent à des maillages contenant encore moins de nœuds. Le schéma de frontière réduit le raffinement dans les régions où à la fois le laplacien est faible et le module du gradient est élevé, et augmente le raffinement où le laplacien est élevé. Ceci permet d'obtenir une réduction de 58% de nœuds par rapport à grille de référence grâce à un maillage dense dans l'anneau intérieur et celui extérieur et une faible densité dans l'anneau central. Une diminution encore plus significative de 75% du nombre de nœuds s'obtient avec le schéma d'intensité qui procurent un maillage fin dans l'anneau central et celui interne. Les schémas uniforme et de frontière produisent des images de la cloche de qualité similaire (PSNR=61 dB). Le schéma d'intensité est légèrement de moindre qualité par rapport aux deux autres (PSNR=60 dB) à cause de la discrétisation grossière en frontière du

contraste. En résumé, le schéma d'intensité supprime un maximum de nœuds au coût d'une moins bonne résolution dans les régions de faible intensité, tandis que le schéma de frontière conserve une bonne résolution sur l'ensemble du contraste au coût d'évaluer l'intensité sur un plus grand nombre de nœuds.

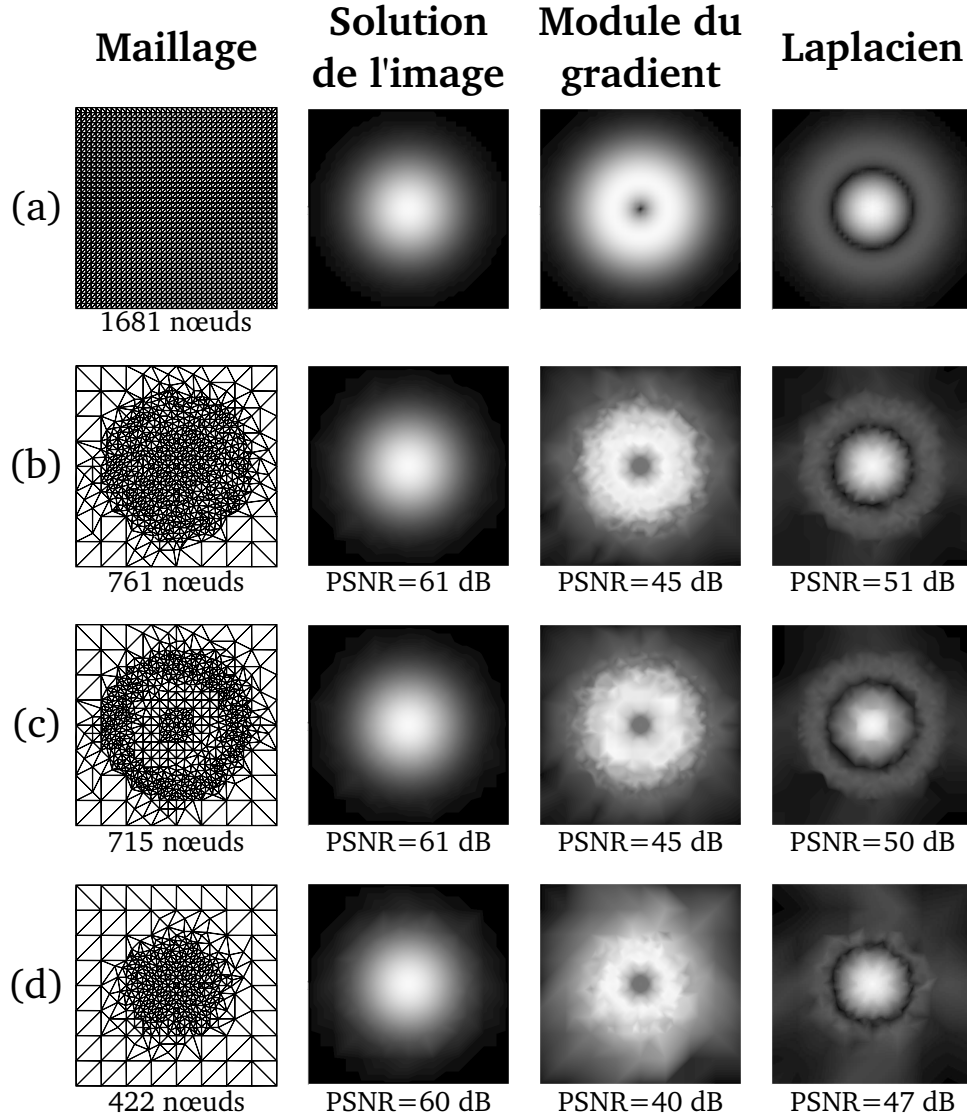


FIGURE A.5 Comparaison entre les solutions analytiques et celles obtenues par l'approximation d'opérateurs différentiels. (a) Une grille cartésienne de référence 409×409 (1681 nœuds) suivie d'une solution d'image de cloche gaussienne et des solutions analytiques du module du gradient et du laplacien. Les maillages obtenus selon (b) un schéma uniforme, (c) un schéma de frontière et (d) un schéma d'intensité s'accompagnent des approximations d'une solution de cloche, du module du gradient et du laplacien. (*Reprinted from Ref. 126, Copyright 2011, with permission from Elsevier*)

ANNEXE B

ALGORITHMES ET PSEUDOCODES

MAILLEURADAPTATIF()

Entrées : S le système atomique étudié et D le domaine d'imagerie

Sorties : Ω liste de triangles et N la liste de nœuds avec leur intensité

```

 $n_{\text{raff}}$                                      // Nombre d'étapes de raffinement
 $a_{\text{min}}, n_{\text{max}}, G_{1,2}, L_{1,2}$            // Paramètres de raffinement
 $\Omega, N \leftarrow \text{INITIALISATIONMAILLAGE}(S, D)$ 
ÉVALUATIONCOURANTS TUNNEL( $N$ )
AFFICHAGEPARTIEL( $\Omega, N$ )
pour  $i = 1$  à  $n_{\text{raff}}$  faire
    NOUVEAUXPARAMÈTRESRAFFINEMENT( $a_{\text{min}}, n_{\text{max}}, G_{1,2}, L_{1,2}$ )
    tant que la résolution  $a_{\text{min}}$  du maillage  $\Omega$  n'est pas atteinte faire
         $P_{\text{raff}} \leftarrow \text{ANALYSE\&RAFFINEMENT}(\Omega, N)$            // Voir Figure B.2
        ÉVALUATIONCOURANTS TUNNEL( $P_{\text{raff}}$ )
        INSERTIONPOINTSDELAUNAY( $P_{\text{raff}}, \Omega, N$ )                 // Voir Figure B.3
        AFFICHAGEPARTIEL( $\Omega, N$ )
retourner  $\Omega, P$ 

```

FIGURE B.1 Pseudo-code qui présente l'algorithme d'adaptation de maillage. À l'aide des atomes du système étudié et du domaine d'imagerie, on génère un maillage initial. Pour chaque nœud du maillage, on évalue le courant tunnel et un premier rendu partiel est possible. Débute ensuite le cycle d'adaptation où graduellement les paramètres de raffinement sont modifiés. Tant que la résolution visée n'est pas atteinte, on analyse le maillage pour trouver les nouveaux points à raffiner dont on évalue le courant tunnel. À chaque évaluation de courant tunnel, on modifie le maillage selon le critère de Delaunay et un nouveau rendu partiel est possible.

INSERTIONPOINTSDELAUNAY()

Entrées : Ω la liste de triangles, N la liste de nœuds et P_{raff} la liste de points à insérer

Sorties : Ω la liste de triangles et N la liste de nœuds misent à jour

pour chaque point p dans P_{raff} **faire**

$\Omega_p \leftarrow \emptyset$ // Liste de triangles intérieurs à la cavité

$S_p \leftarrow \emptyset$ // Liste de segments qui forment la cavité

pour chaque triangle k dans Ω **faire**

si CRITÈREDELAUNAY(p, k) est violé **alors**

 AJOUT(k, Ω_p)

$S_p \leftarrow \text{RECHERCHESEGMENTSFRONTIÈRES}(\Omega_p)$

 RETRAIT(Ω_p, Ω)

pour chaque segment s dans S_p **faire**

$t \leftarrow \text{CRÉATIONTRIANGLE}(s, p)$

 AJOUT(t, Ω)

FIGURE B.3 Pseudo-code qui découle de l'algorithme incrémental d'insertion de points dans un maillage de Delaunay. À chaque fois que l'on insère un point, on élimine les triangles qui violent le critère de Delaunay pour créer une cavité. On identifie les segments de la cavité pour ensuite les relier au point inséré et ainsi compléter la reconstruction locale du maillage.

ANNEXE C

EFFET KONDO DANS LES DISPOSITIFS MOLÉCULAIRES

La résistance électrique dans un métal croît habituellement de façon linéaire plus la température augmente. Par ailleurs, la résistance électrique est reliée au nombre de rétro-diffusions causées par les défauts qui empiètent sur le déplacement des électrons de conduction au travers du métal. La Figure C.1(a) illustre comment ce comportement change près du 0 K, dont plusieurs cas de figure sont observés selon la nature du métal.[219] À l'approche du 0 K, la résistance électrique pour la plupart des métaux semble saturer à une certaine valeur. Cette saturation dépend surtout de la nature atomique du métal, mais aussi du nombre de défauts et d'impuretés dans le réseau cristallin. Dans d'autres cas que l'on nomme supraconducteurs, la résistance électrique chute drastiquement à zéro lorsqu'on atteint une température critique qui correspond à un changement de phase. La supraconductivité est d'ailleurs un exemple type d'un phénomène quantique de mouvement collectif impliquant plusieurs électrons. Dans un dernier cas de figure, on observe qu'en ajoutant des impuretés magnétiques aux métaux qui normalementaturent à basse température que la résistance électrique à partir d'une température critique T_K augmente de manière logarithmique à l'approche du 0 K. Ceci s'appelle « effet Kondo » et, comme pour la supraconductivité mais sans changement de phase, c'est un phénomène physique qui implique l'interaction avec plusieurs électrons de conduction. Plus précisément, les impuretés magnétiques dont le spin total des électrons est non nul interagissent avec les électrons de conduction du métal à partir d'un processus d'échange. À basse température, ce processus d'échange devient dominant et a pour effet d'intercepter les électrons de conduction qui par le fait même augmente la résistance électrique du métal.

Le modèle d'Anderson est une façon simple d'illustrer l'effet Kondo. Dans ce modèle illustré dans la Figure C.1(b), l'impureté magnétique est décrite par un puits quantique à doubles barrières tunnel contenant un seul électron à une énergie ε_0 située sous le niveau de Fermi du métal. Ce puits quantique est un système de spin total $1/2$ dont l'électron peut s'échapper par effet tunnel pour être ensuite remplacé par un électron de conduction du métal. Dans la Figure C.2(a)–(b), on illustre l'impureté dans un état initial tel que la composante z du spin de l'électron du puits est *up*, mais après le processus d'échange avec les électrons de conduction du métal, le nouvel électron se retrouve dans le puits peut aussi basculer à *down*. La superposition de ces différents processus d'échange a pour effet de faire écran au moment magnétique local de l'impureté. La Figure C.2(c) illustre ce processus d'échange entre l'électron de l'impureté et les électrons de conduction avoisinants par une composante s de spin qui bascule de *up* à *down*. Cette interaction entre les électrons voisins à l'impureté de spin $1/2$ produit un nouvel état de spin total 0 localisé directement sur le niveau de Fermi que l'on nomme « résonance Kondo ». Dans un cristal métallique, une telle résonance

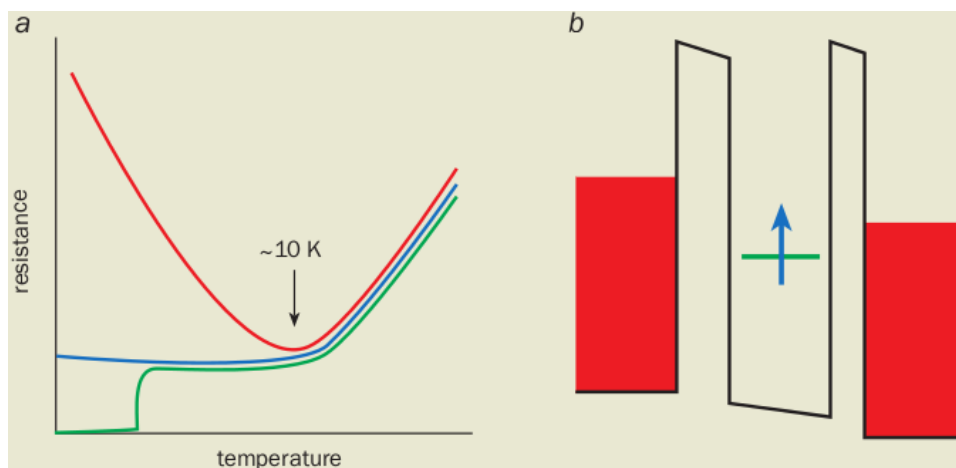


FIGURE C.1 (a) À de très basses températures avoisinant le 0 K, la résistance électrique atteint une valeur de saturation pour la majorité des cas (courbe bleue), mais chute drastiquement pour les supraconducteurs (courbe verte) et augmente de façon logarithmique en présence d'effet Kondo (courbe rouge). (b) Le modèle d'Anderson explique simplement l'effet Kondo en décrivant l'impureté magnétique par un puits quantique à doubles barrières ne contenant qu'un seul électron. (From Ref. 219. Copyright 2011 Institute of Physics.)

amplifie la diffusion des électrons de conduction près de l'impureté magnétique qui résulte d'une augmentation de la résistance électrique du métal.

Dans le contexte d'un dispositif électronique à molécule unique, le STM peut être utilisé pour étudier l'effet Kondo. Dans un tel dispositif, la molécule remplace l'impureté magnétique puisque cette dernière peut présenter un moment magnétique tel que singulet ou triplet. La pointe STM et la surface métallique peut ensuite compléter le dispositif moléculaire en tant qu'électrodes de source et de drain. Des mesures STS permettent ensuite de détecter un pic de résonance Kondo au niveau de Fermi. Finalement, la résonance Kondo peut être décrite par une régression à partir des fonctions de Fano [220] afin d'extraire des propriétés physiques tels que la température Kondo T_K du système.[221, 222]

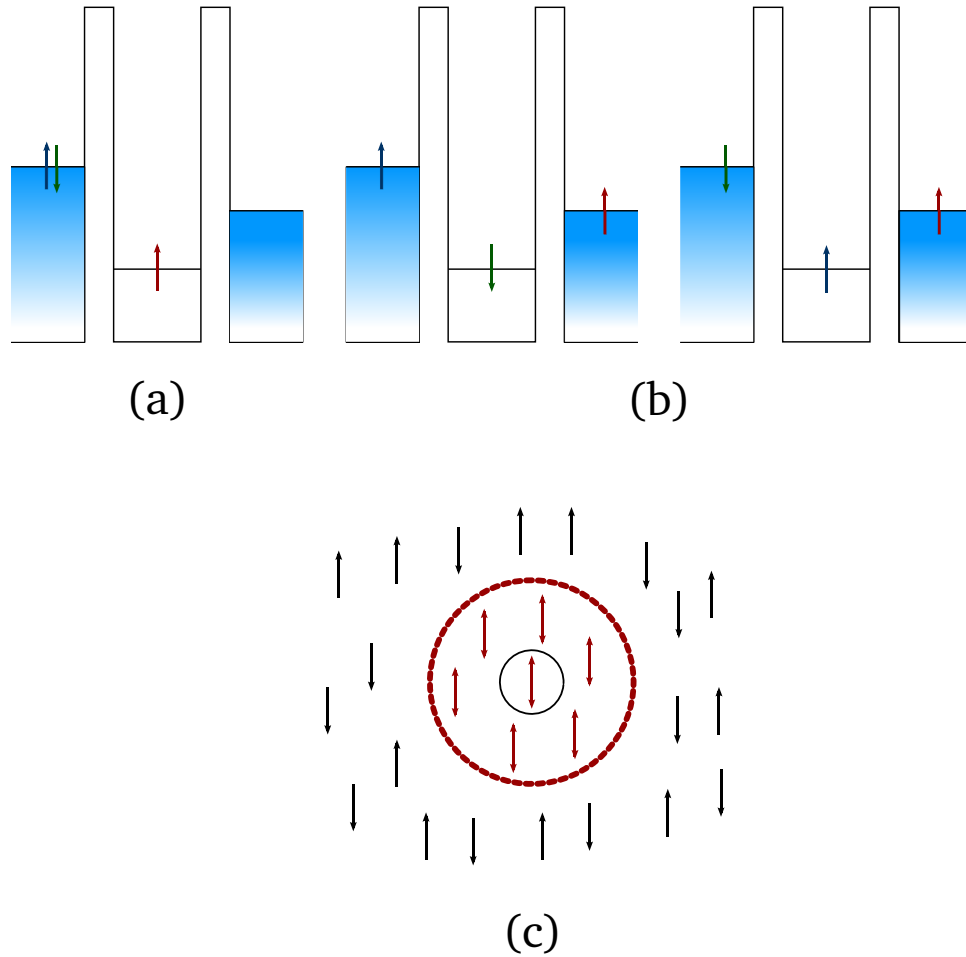


FIGURE C.2 (a) L'électron compris dans le puits à double barrières tunnel peut se déplacer par effet tunnel dans le métal. (b) Dès que cet électron est sorti du puits, il est remplacé par un électron de la bande de conduction de spin *up* ou *down*. (c) Ce schéma illustre les électrons de conduction en présence d'une impureté magnétique (cercle noir). Les multiples processus d'échange de spin se produisent dans une zone appelée « nuage de Kondo » (cercle rouge pointillé) avoisinant l'impureté magnétique.

ANNEXE D

CONTRIBUTIONS ORIGINALES

Cette annexe contient les différentes contributions originales reliées à cette thèse et qui ont été publiées dans divers journaux scientifiques. L'algorithme de maillage adaptatif présenté en détail dans le Chapitre 3 de méthodologie se retrouve de façon plus concise dans le *Journal of Computational Physics*. La reconstruction massive de la surface de Cu(100) suite à l'adsorption d'une chaîne de TCNE, qui est au cœur du Chapitre 4, se retrouve dans *Physical Review Letters*. La multistabilité électronique du TCNE adsorbé sur une surface de Cu(111), qui est présentée au Chapitre 5, est quant à elle apparue dans *Nano Letters*.

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of Computational Physics 227 (2008) 6720–6726

JOURNAL OF
COMPUTATIONAL
PHYSICSwww.elsevier.com/locate/jcp

Short Note

Nanoscale adaptive meshing for rapid STM imaging

Stéphane Bedwani^{a,*}, François Guibault^b, Alain Rochefort^{a,*}^a Department of Engineering Physics and Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP),
École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7^b Department of Computer Engineering, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

Received 31 March 2008; accepted 1 April 2008

Available online 15 April 2008

PACS: 07.05.Tp; 73.40.Gk; 02.60.Gf; 05.60.Gg

Keywords: Mesh adaptation; Scanning tunneling microscopy (STM); Delaunay triangulation; Computational imaging

1. Introduction

The numerical evaluation of individual tunnel currents (pixels) constitutes the bottleneck of fast scanning tunneling microscopy (STM) imaging. The number and the position of grid points where the current is punctually evaluated have to be judiciously chosen to reveal the most important contrasts. In this note, we present an adaptive meshing approach that significantly accelerates the computation time to produce STM images by reducing the number of pixels to evaluate without affecting the final image resolution. This method iteratively reveals the STM image by selecting new probing locations that improves the image quality at each step.

A straightforward method to compute a STM image is to send a high resolution square grid to a solver that will return a pixel color intensity for each node [1,2]. Since pixel calculation is the most time consuming step but is independent of the grid quality, redefining the surface discretization will reduce the amount of computed pixels and thus the time required to compute an image. This process is a step by step image analysis in which zones of interest, such as contrasts related to adsorbed molecules or structural defects, are identified. Contrarily to mesh modeling where one creates an optimized mesh from a high resolution solution, here we want to iteratively build an optimized mesh from a coarse and previous solution. A Delaunay triangulation has been used to efficiently generate optimized meshes from high resolution images [3], and a similar discretization scheme is used in the present work. During mesh generation, standard point insertion algorithms [4] are favored over methods that enable coarsening and smoothing operations [5], since displacing or removing already computed pixels will result in undesirable exclusion of already computed data.

* Corresponding authors. Tel./fax: +1 514 340 4711 (A. Rochefort).

E-mail addresses: stephane.bedwani@polymtl.ca (S. Bedwani), francois.guibault@polymtl.ca (F. Guibault), alain.rochefort@polymtl.ca (A. Rochefort).

2. Methodology

Simulated STM images have particular characteristics that need to be considered while meshing. First, they are essentially made of smooth contrasts, i.e. the solution is noiseless and has no strong discontinuities. This allows efficient image analysis while using a first and second order differentiation approach of intensities. Second, the tunnel current calculation is independent of the surface location. This means that several currents can be computed at the same time on a parallel computer, and the current locations can be non-uniform.

The main steps of our adaptive algorithm are presented as follows. First, the surface of a molecular system is discretized using an initial unstructured mesh. Mesh construction uses a Delaunay triangulation, which is an efficient and well known meshing technique that can be easily implemented. The first adaptive cycle begins by computing a tunneling current at each node of the initial mesh. Then, the computed image intensities are rendered and analyzed to detect the edges from image contrast. Once the edge detection is complete, weights are assigned to the triangles to determine which ones need to be refined at their barycenter to improve image resolution. A new adaptive refinement cycle begins by computing the tunneling current at each new node of the mesh followed by another image analysis. The surface analysis and solving process is repeated until the target resolution is obtained. These image analysis steps of the adaptive algorithms represent less than 1% of the time consumed to evaluate a single pixel.

2.1. Initial mesh

As a first step before adaptation, an initial mesh must present the following characteristics to obtain an accurate adapted solution. First, mesh points must be distributed uniformly across the surface to prevent small contrasts from being ignored during the image analysis step. Second, mesh density can be increased in areas more susceptible to contain contrasts. An STM image is based on the electronic properties of the surface atoms rather than their position, but, while studying a molecular system, it is reasonable to put an emphasis on locations near the studied molecules. The initial resolution may also be significantly coarser than the final image resolution, which usually corresponds to the highest resolutions obtained experimentally ($\sim 0.2 \text{ \AA}$). If the initial mesh is too coarse, the image analysis will omit to detect some areas of interest and the final solution will prove incomplete. A minimal mesh resolution is thus used, that is determined heuristically, based on a priori knowledge of typical feature sizes that must be detected.

2.2. Mesh analysis

On a continuous image, an important variation of the pixel intensities reveals the contrast locations by detecting its edges. On a typical grid image, a differential analysis is usually performed by applying bidimensional discrete differentiation operators. In image processing, these operators are represented by convolution masks applied on an image resulting in edges enhancement; Sobel and Prewitt filters are examples of a gradient operator. In our work, such operators cannot be directly applied on unstructured meshes since they only work on regular grids. Instead, we will approximate these operators using a quadratic regression method [6].

2.2.1. Quadratic fit (QF)

A nodal analysis of an unstructured mesh is possible by quadratically reconstructing a local function using QF over a patch, spanning a subregion of the mesh built as follows. First, a central node and all its surrounding nodes forming a ring of elements is added to the patch. Then, a second ring composed of the nearest elements surrounding the first ring is also included. Applying a least square regression on pixel intensities of a quadratic surface z

$$z(x, y) = a + bx + cy + dx^2 + exy + fy^2 \quad (1)$$

with constant coefficients a, b, c, d, e and f , over a patch of sampling points. These coefficients are obtained by minimizing a residual for a patch of n elements. The regression is optimal if the sampling points are uniformly distributed around the studied node, but remains precise even for skewed elements. During an adaptive cycle, a differential analysis is performed for each mesh point associated to a patch and its fitted surface.

2.2.2. Laplacian operator

A scalar Laplacian operator gives the linear second derivative of the surface z in directions x and y , which is invariant to rotation, and hence is not affected by edges direction. Applying this operator on the quadratic surface approximates the Laplacian for a mesh point h

$$|\mathcal{L}z_h(x, y)| \simeq |2d + 2f|. \quad (2)$$

This operator usually highlights discontinuities of an image, such as dots, lines and edges while ignoring flat surfaces.

2.2.3. Gradient operator

A bidirectional gradient operator over the x - and y -axis can also be used to detect discontinuities independently of their directions by considering the magnitude of the gradient. By applying this operator to a quadratic surface related to a reconstruction of current on a patch centered at node h , the gradient magnitude is approximated by

$$\|\nabla z_h(x, y)\| \simeq \sqrt{(b + 2dx_h + ey_h)^2 + (c + 2fy_h + ex_h)^2}. \quad (3)$$

Both operators presented above are frequently used as edge detectors in image processing, but they do not exactly emphasize the same contrast areas. The Laplacian operator detects curvature variations. In contrast, high gradient magnitudes are related to triangles spanning a region containing sharp edges, and low values indicate flat surfaces.

2.2.4. Contrast detection

According to the nature of the information that needs to be emphasized, mesh refinement is performed on different edge sections identified as inflection areas or slope areas. High Laplacian values indicate inflection areas while high gradient magnitudes are related to slope areas. The *shape detection* (curvature-based) scheme increases the mesh density in the inflection areas and reduces it in slope areas. This can be useful to localize boundaries of a phenomenon under study. In an STM application, this scheme provides information on the maximum interaction range between the molecule and surface. The *high intensity detection* (gradient-based) scheme refines any edge area containing high pixel values and avoids the refinement of low values. This second detection approach will predominantly be used for the STM application, since high tunnel currents usually provide insight into the electronic properties of the adsorbed molecule.

2.3. Pixel calculation

The adaptive mesher is independent of the solver type, if the produced images respect the noiseless and smoothness conditions described previously. Two different solvers have been tested to validate the accuracy of the mesher: a Gaussian solver (GS) and a real STM solver.

The GS is a simple mathematical solver that centers a Gaussian surface on top of each molecular atom found on the scanned surface, where the standard deviation and amplitude depends on the atom nature. The pixel intensity $z(\mathbf{x})$ of a point on the scanned surface is given by the summation of each Gaussian surface at that point. For a planar molecule, the image solution can be associated to its van der Waals surface representation.

The second solver is a rigorous computational approach that exploits Green's-function technique [7] within the Landauer–Büttiker (LB) formalism [8] of tunneling in conjunction with a tight-binding Hamiltonian [9]. The tunnel current I between the tip t and the surface s electrodes is defined by

$$I = \frac{2e}{h} \int_{E_F}^{E_F + eV} \bar{T}_{s \rightarrow t}(E) [f_s(E) - f_t(E)] dE, \quad (4)$$

where e is the electron charge, h is Planck's constant, E_F is the Fermi energy, V is the applied voltage, f_s and f_t are, respectively, the Fermi distribution function of the surface and the tip for a given energy E . $\bar{T}_{s \rightarrow t}$ is the transmission function (or transmittance) which represents the summation of transmission probabilities over all conduction channels in the conductor. The electrode t is characterized by an apex a of a few atoms, while

the top layer of the electrode s is represented by an appropriate reconstructed r surface. The transmittance $\bar{T}_{s \rightarrow t}$ can be evaluated using a surface Green-function matching method [10]

$$\bar{T}_{s \rightarrow t} = \text{Tr}[I_s G_{ra} \Gamma_t G_{ar}], \quad (5)$$

where $\Gamma_s(\Gamma_t)$ is a matrix describing the interaction between the electrode $s(t)$ and the reconstructed surface (apex) $r(a)$, and G_{ra} and G_{ar} are, respectively, the retarded and advanced Green's-functions describing the charge propagation between r and a , i.e. the tunneling region [9]. It must be emphasized that the evaluation of the tunnel current does not depend on the quality of the grid, and that the quality of the final STM image strictly depends on the choice of individual spatial locations where the current is evaluated.

3. Validation

3.1. Image comparison

The quality of the adapted solution can be verified by comparing the images in Tiff format generated on unstructured meshes with the one obtained on a high resolution uniform grid. From this grid, an exact solution is obtained if the grid resolution is equivalent to the one of the final adapted mesh. To compare two images of size $M \times N$, a high resolution reference solution $z_{\text{ref}}(\mathbf{x})$ with an adapted solution $z_{\text{opt}}(\mathbf{x})$, a pixel by pixel analysis is performed. A common way to evaluate the image compression quality uses the peak signal-to-noise ratio (PSNR) and expresses the value in a logarithmic decibel scale. This method can also be applied to check the quality of the adapted solution over the reference solution

$$\text{PSNR} \equiv 20 \log \left(I_{\text{max}} / \sqrt{\|z_{\text{ref}}(\mathbf{x}) - z_{\text{opt}}(\mathbf{x})\|^2 / (M \times N)} \right) \text{ dB}, \quad (6)$$

where I_{max} is the maximum value a pixel can reach. In our case, using an 8 bit representation, I_{max} will be equal to 255. Higher a PSNR value is, more accurate the adapted solution will be.

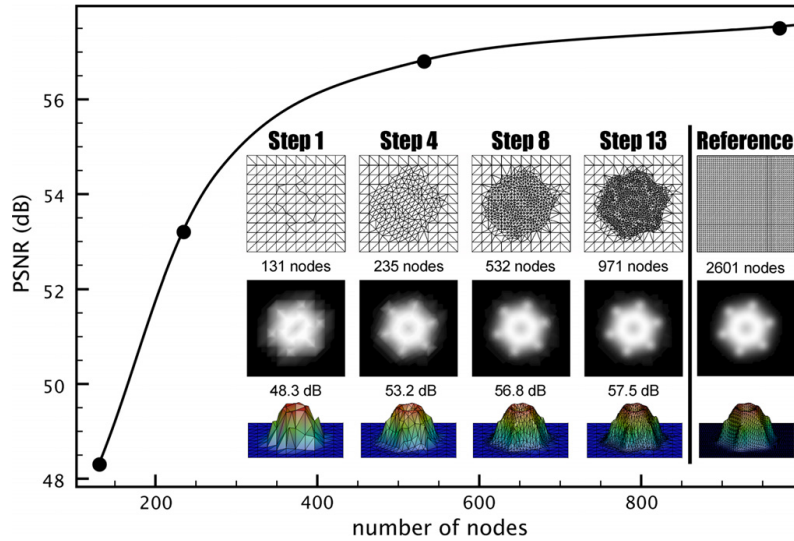


Fig. 1. The main figure shows the variation of the image quality with the number of nodes in the adapted mesh. The inset shows the adapted mesh, and two views of a partial rendering performed after each adaptive cycle. The image solution is obtained from the Gaussian solver using a benzene molecule as an input system. Step 1 shows the initial mesh made from a 1 Å resolution grid. The scanning domain is a $(10 \times 10) \text{ Å}^2$ area, and the reference image has 0.2 Å resolution (2601 nodes).

3.2. Partial rendering

By combining an iterative mesh construction with a technique for successive refinement, the STM image can progressively be revealed as the simulation runs. This partial rendering is presented in the inset of Fig. 1 through a series of intermediate meshes obtained at the end of four different adaptive steps, for which two different views of their corresponding image solution are shown. Although the monochrome 2D images basically contains all the intensity features near maxima, only the colored 3D representation can give a clear view of the fine intensity structure related to the atomic nature of the adsorbed benzene molecule. The simulated image is obtained using the Gaussian solver for a benzene molecule adsorbed on a metallic surface. Step 1 shows that quickly, a first low quality image (PSNR = 48.3 dB) is rendered after solving for 131 nodes on the initial mesh. Although this image solution is rough, it supplies enough information for an accurate differential analysis that leads to the new mesh node locations. Each subsequent step increases mesh density in specific areas which improves the image solution quality. Further analysis of the dataset shows that at Step 8, the mesh provides a very accurate image solution (PSNR = 56.8 dB) after solving only 532 tunnel currents. As revealed by the main curve of Fig. 1, we clearly see that good quality images can be obtained even after a few initial mesh adaptation steps.

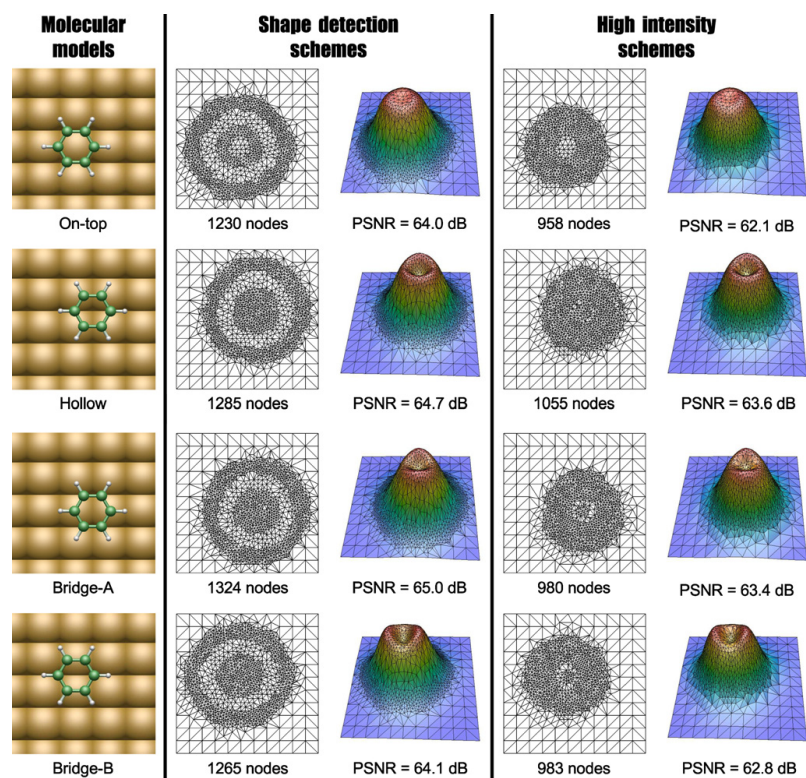


Fig. 2. Simulated STM images of benzene on different adsorption sites of copper (100). Each row shows the input molecular system, followed by the optimized mesh and its STM image for a shape detection scheme and a high intensity scheme. Imaging is done in constant-height mode (5 Å), with a bias voltage of -0.5 V applied between the surface and the W(111) tip. The scanning domain is a 11×11 Å square area, and the image comparison was done using a reference image of 0.2 Å resolution (3136 nodes).

4. Results

The STM image of a molecular system may depend on several physical aspects such as the adsorption site. The emblematic example of such site dependance is the adsorption of benzene on Pt(111) [11,12]. In this section, we explore the adsorption of benzene on a low reactive metal surface such as the Cu(100). First, this demonstrates how our iterative approach of surface discretization can efficiently adapt to complex STM contrasts. Second, it also provides an accurate representation of high resolution STM images that can be compared to the excellent STM images obtained by Weiss and Eigler on the Pt(111) surface [11], but also to other surfaces. In our model, both surface and tip electrodes are made of copper (100), the tip is made of an apex of 10 tungsten atoms. As illustrated in Fig. 2, four adsorption sites were studied: on-top, hollow and two different bridge sites. The constant-height STM images were generated with an applied bias voltage of -0.5 V on a 11×11 Å scanning domain defined by an initial mesh of 155 nodes. In order to avoid any spurious meshing adaptation events, the final images were systematically compared and validated using a high resolution image obtained with a standard square fine grid.

4.1. Adapted STM images

Each molecular system resulted into distinct STM images, and both discretization schemes successfully managed to locate and highlight specific contrast regions while avoiding others. For example, the brightest area of the on-top STM image features a plateau shape involving low first and second order derivatives. Hence, such a flat contrast does not need high resolution, and both proposed discretization schemes avoided to maximize the mesh density in that region. As for the image solution quality, the shape detection scheme obtained better PSNR values ranging from 64.0 to 65.0 dB, compared to the 62.1 to 63.6 dB for the high intensity scheme. However, the high intensity scheme shows greater reduction of the total amount of computed tunnel currents with diminutions ranging from 66.4% to 69.5%, compared to the shape detection scheme which ranges between 57.8% and 60.7%. Finally, the colored 3D representation remains the most accurate approach to reveal the fine atomic structures near maximal intensities which are clearly related to the symmetry of the adsorption site.

This adsorption site dependance found on Cu(100) is consistent with previous experimental and theoretical works. One particular experimental STM study [13] on Cu(100) has shown an STM image with a protrusion-like feature that is very similar to the one obtained for an on-top site. Subsequent theoretical study has provided some explanations of STM contrasts using simulated STM images based on the Tersoff–Hamann (TH) model [14] for on-top, bridge-A and hollow adsorption sites of Cu(100) [15]. Our STM results based on the LB formalism are in agreement with their theoretical interpretation of STM images. Their on-top image shows also a high symmetry, and their bridge-A image is elongated along the same axis as our protrusion splitting. Although this protrusion splitting was not observed within TH limits, a similar feature was observed in a more recent theoretical study of benzene adsorbed on a Cu(110) surface [16].

5. Conclusion

We have demonstrated a novel approach for space discretization in STM imaging. This technique starts from a simple but efficient meshing grid which is then analyzed according to the calculated tunneling solution, and is adapted to give the best contrast and resolution for the final image. A major improvement with this approach is to substantially reduce the number of grid points needed to reveal high resolution STM images. Although the proposed technique has been developed for contour or height recognition of molecular objects in STM, algorithms are sufficiently robust to provide adequate results in various spectroscopic or microscopic imaging techniques.

Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). We are grateful to Julien Dompierre for stimulating discussions.

References

- [1] P. Sautet, C. Joachim, Calculation of the benzene on rhodium STM images, *Chem. Phys. Lett.* 185 (1991) 23–30.
- [2] J. Cerdá, A. Yoon, M.A. Van Hove, P. Sautet, M. Salmeron, G.A. Somorjai, Efficient method for the simulation of STM images. II. Application to clean Rh(111) and Rh(111) + $c(4 \times 2)$ -2S, *Phys. Rev. B* 56 (24) (1997) 15900–15918.
- [3] Y. Yang, M.N. Wernick, J.G. Brankov, A fast approach for accurate content-adaptive mesh generation, *IEEE Trans. Image Process.* 12 (8) (2003) 866–881.
- [4] P.J. Frey, P.L. George, *Mesh Generation, Application to Finite Elements*, Hermes Science Publishing, 2000.
- [5] S. Laflamme, J. Dompierre, F. Guibault, R. Roy, Applying ParMetis to structured remeshing for industrial CFD applications, *Int. J. High Perform. Comput. Appl.* 17 (1) (2003) 63–76.
- [6] C. Manole, M.-G. Vallet, J. Dompierre, F. Guibault, Benchmarking second order derivatives recovery of a piecewise linear scalar field, in: *Proceedings of the 17th IMACS World Congress Scientific Computation, Applied Mathematics and Simulation*, 2005.
- [7] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, 2003.
- [8] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas, Generalized many-channel conductance formula with application to small rings, *Phys. Rev. B* 31 (10) (1985) 6207–6215.
- [9] J. Cerdá, M.A. Van Hove, P. Sautet, M. Salmeron, Efficient method for the simulation of STM images. I. Generalized Green-function formalism, *Phys. Rev. B* 56 (24) (1997) 15885–15899.
- [10] F. García-Moliner, V.R. Velasco, *Theory of a Single and Multiple Interface*, World Scientific Publishing, 1992.
- [11] P.S. Weiss, D.M. Eigler, Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images: benzene on Pt(111), *Phys. Rev. Lett.* 71 (19) (1993) 3139–3142.
- [12] P. Sautet, M.-L. Bocquet, Theoretical analysis of the site dependence of the shape of a molecule in STM images, *Surf. Sci.* 304 (6) (1994) L445–L450.
- [13] W. Ho, L.J. Lauhon, Single-molecule chemistry and vibrational spectroscopy: pyridine and benzene on Cu(001), *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2463–2467.
- [14] J. Tersoff, D.R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1998.
- [15] N. Lorente, M.F.G. Hedouin, R.E. Palmer, M. Persson, Chemisorption of benzene and STM dehydrogenation products on Cu(100), *Phys. Rev. B* 68 (2003) 155401–155409.
- [16] B.L. Rogers, J.G. Shapter, M.J. Ford, Ab initio study of benzene on the Cu(110) surface and simulation of STM images, *Surf. Sci.* 548 (2004) 29–40.

Strongly Reshaped Organic-Metal Interfaces: Tetracyanoethylene on Cu(100)

Stéphane Bedwani,^{1,*} Daniel Wegner,² Michael F. Crommie,^{2,†} and Alain Rochefort^{1,‡}¹Département de génie physique and Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP),
École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada²Department of Physics, University of California, Berkeley, and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory,
Berkeley, California 94720-7300, USA

(Received 24 August 2008; published 21 November 2008)

The interaction of the strong electron-acceptor tetracyanoethylene with the Cu(100) surface is studied with scanning tunneling microscopy experiments and first-principles density functional theory calculations. We compare two different adsorption models with the experimental results and show that the molecular self-assembly is caused by a strong structural modification of the Cu(100) surface rather than the formation of a coordination network by diffusing Cu adatoms. Surface atoms become highly buckled, and the chemisorption of tetracyanoethylene is accompanied by a partial charge transfer.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.216105

PACS numbers: 68.43.Hn, 68.37.Ef, 68.43.Be, 73.20.At

Molecules containing multiple cyano (CN) groups such as tetracyanoethylene (TCNE) [1], 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) [2], or 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ) [3,4] represent the archetype of strong electron acceptors. Furthermore, there is a promising development in the design of molecule-based magnets with high Curie temperatures that are based on strongly charged ligands anchored to paramagnetic transition metal atoms [5–8]. However, a significant amount of structural characterization still needs to be carried out in order to understand and describe the interaction of such strong acceptor ligands with metallic substrates. Recent studies on the adsorption of TCNE and F4-TCNQ on single crystal surfaces such as Cu(111) [3,9] and Au(111) [4,10] reveal the existence of strongly bound species where a large variation in charge density is invariably observed near the interface. In a comparative study of TCNE adsorption on various metal surfaces, it was found that TCNE strongly self-assembles into chains on the Cu(100) surface. Moreover, scanning tunneling microscopy (STM) images contain additional bright protrusions and dark trench features that have been interpreted as consequences of a strongly reconstructed surface with buckled surface Cu atoms [10].

In this Letter, we present results of first-principles density functional theory (DFT) calculations and STM simulations as well as STM experiments of the structural and electronic properties of adsorbed TCNE on Cu(100). We found that TCNE is strongly adsorbed on the surface, and the adsorption gives rise to a reconstruction of the surface where the topmost Cu atoms bonded to TCNE are highly buckled with respect to the remaining surface Cu atoms. We have identified the presence of resonance peaks below the Fermi level that are associated to the highest occupied molecular orbital (HOMO) and to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of TCNE.

Electronic structure calculations were carried out using the DFT within a local density approximation (LDA) [11]

included in the SIESTA package [12]. For core electrons, norm-conserving pseudopotentials following a Troullier and Martins scheme [13] were used with relativistic corrections for Cu atoms. For the representation of valence electrons, we used an extended atomic basis set of polarized double- ζ type. The one-dimensional TCNE chain was built periodically from a supercell containing one molecule and a Cu(100) slab of three atomic layers with about 3×8 Cu atoms in each layer. All atoms were allowed to relax except for Cu atoms in the bottom layer. Geometries were fully optimized using a Broyden scheme until a tolerance of 10^{-3} Ry/Bohr was reached for each system under study along with their deformation and adsorption energy, total density of states (DOS), projected DOS (PDOS), Mulliken population analysis, and charge density. STM simulations were performed with our SPAGS-STM (strongly parallel adaptive grid solvers-STM) software to evaluate topographic mode images and scanning tunneling spectra. The software includes several algorithmic strategies such as parallel computation of the tunnel currents [14] and

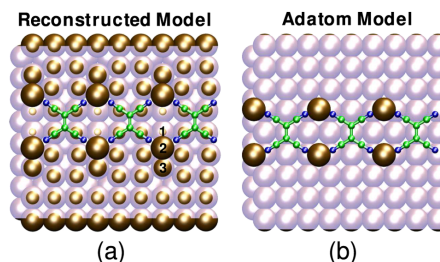


FIG. 1 (color online). DFT-LDA optimized structural geometry for the one-dimensional chain arrangement of TCNE on the Cu(100) surface (a) for the reconstructed model and (b) for the adatom model. A transparent plane is used to emphasize the magnitude of reconstruction of the topmost Cu layer.

adaptive grids that minimize the probing sites needed to obtain a high resolution image [15]. In STM simulations, the tunnel current was computed within a scattering approach based on the Landauer-Büttiker formalism [16] along with an extended Hückel theory Hamiltonian [14,17]. The sample preparation of TCNE/Cu(100) and STM experiments (using a Pt/Ir tip) were performed as described in Ref. [10].

As a starting point, we intuitively placed the TCNE molecule in a highly symmetric adsorption site on a flat Cu(100) surface. As shown in Fig. 1(a), the DFT-LDA geometry optimization reveals that a TCNE chain assembly induces a strong reconstruction of the topmost Cu(100) surface layer, most dramatically where the Cu-N bonds are formed. Within the one-dimensional chain structure, we can identify three different Cu atoms that are involved in the surface reshaping process: One Cu atom underneath the molecule chain is pushed below the surface plane by 0.3 Å (marked as “1”), another surface atom (marked as “2”) is highly buckled by 1.3 Å out of the surface plane, and finally a third surface atom outside the chain (“3”) opens a trench by sliding laterally by 1.0 Å toward the chain and 0.3 Å out of the surface plane. The distance between highly buckled Cu atoms is 7.7 Å along the chain direction and 6.6 Å in the perpendicular direction. The energy difference between the buckled and a flat Cu(100) surface is 3.55 eV, which gives a deformation energy of 1.78 eV per buckling. Strong interaction of adsorbates with substrates can induce nanoscale surface reshaping [18]. For example, a single molecule $C_{90}H_{98}$ at the step edge of a Cu(110) surface was used to build a molecule-sized electrode [19]. In another case, the removal of $C_{60}H_{66}$ self-assembly from a Cu(110) surface left imprinted trenches underneath [20]. Metal surfaces roughening with C_{60} were also reported [21–23].

On this reconstructed surface, TCNE is strongly bonded to Cu atoms. The energy needed to dissociate the TCNE/Cu(100) complex into individual but unrelaxed components is 6.60 eV. Adsorbed TCNE is significantly deformed with respect to the gas phase structure; the relaxation of the molecule gives a deformation energy of 0.71 eV. Hence, the formation of this strongly buckled structure would necessitate a minimal energy amount of $(3.55 + 0.71)$ eV = 4.26 eV, which is still 2.34 eV lower than the calculated dissociation energy for the TCNE/Cu(100) complex. Although energies can be more accurately obtained by considering generalized gradient approximation functionals and a basis set superposition error [24], the comparison of relative values obtained at the LDA level should give an appropriate description. In addition, the deformation of isolated TCNE contributes to reduce its HOMO/LUMO gap from 2.61 to 1.98 eV.

While the DFT-LDA optimization of the TCNE chain on Cu(100) suggests the described strong surface reconstruction, an entirely different self-assembly mechanism of molecules on Cu(100) is known to exist due to the fact

that Cu adatoms from step edges can easily diffuse along the Cu(100) terraces [25]. These Cu adatoms can connect to molecules and promote ordered molecular structures via formation of a coordination network [26,27]. In order to consider such a self-assembly process for the TCNE chains on Cu(100), we also performed DFT-LDA calculations on the adsorption of TCNE with four Cu adatoms located in fourfold sites of the Cu(100) surface. The calculated optimized geometry is shown in Fig. 1(b). In this case, the surface layer remains unreconstructed, and the adatoms have left their fourfold positions to establish covalent bonding with CN groups. The surface structure of this adatom model shows a distance between Cu adatoms of 7.7 Å along and 5.4 Å across the chain, the latter being significantly shorter (by 1.2 Å) than in the reconstructed model. In addition, the dissociation energy for this complex is 7.67 eV, which makes the TCNE more tightly bound to the surface than in the reconstructed model.

Although the exclusion of one of the two mechanisms remains a difficult task without investigating the dynamics of the processes, we can try to discriminate between them by comparing how well simulated STM images of both models resemble the experimental STM images of the TCNE chains, which show three characteristic features [Fig. 2(a)]: (i) The TCNE molecules appear as a bright, elongated protrusion centered around the C = C bond and four faint lobes close to the CN groups (referred to as *short legs* in Ref. [10]); (ii) additional protrusions next to CN groups of neighboring molecules above and below the TCNE chain (*extended legs*) are presumably caused either by buckled Cu surface atoms or by bound Cu adatoms [28]; (iii) dark trenches surround the buckled atoms or adatoms above and below the TCNE chain.

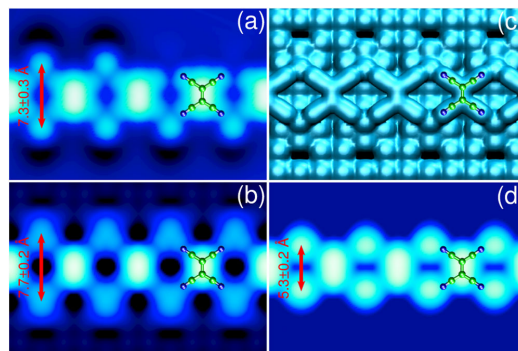


FIG. 2 (color online). Topographic STM images of a TCNE chain (a) obtained experimentally with a Pt/Ir tip ($V = 1$ mV, $I = 5$ nA) from Ref. [10] and (b) calculated on a reconstructed Cu(100) surface with a Pt(111) tip ($V = 1$ mV, $I = 15$ nA). (c) Calculated charge density of the valence electrons for the reconstructed model (a black plane is used to highlight the density drop). (d) Calculated STM image of a TCNE chain for the adatom model. All image domains are 31×18 Å².

The STM simulation of the reconstructed model probed with a Pt(111) tip is displayed in Fig. 2(b) [29]. The theoretical STM image can reproduce the first two features, although the short and extended legs appear more blurred. The third feature, the dark trench, is faint but visible in the STM simulation. Moreover, we observe a clear drop in the calculated charge density map close to the buckled atoms [Fig. 2(c)], which can be associated to the dark trench area. Overall, the characteristic experimental features are reproduced fairly well. In comparison, the simulated STM image of the adatom model is shown in Fig. 2(d). While also this model qualitatively reproduces the bright TCNE center as well as the short and extended leg features (that also appear blurred), no dark trench can be reproduced at all. Hence, a main characteristic feature of the experimental images is missing in this model.

Finally, we quantitatively compare the features related to the extended legs in experimental and simulated STM images (see arrows in Fig. 2). From the experiments we find distances of 7.7 ± 0.1 Å along the chain and 7.3 ± 0.3 Å across. Both theoretical models show a distance of 7.7 ± 0.2 Å along the chain (i.e., 3 times the Cu nearest-neighbor distance), which is in very good agreement with the experiment. Across the TCNE chain, the situation changes: For the reconstructed model, the simulated STM image shows a distance of 7.7 ± 0.2 Å, which is slightly larger than the actual distance of the highly buckled atoms, because the Cu atom “3” next to the trench has a significant contribution to the apparent height in the STM image. The simulated STM image of the adatom model exhibits a distance of only 5.3 ± 0.2 Å across the chain, similar to the actual adatom distance across the TCNE chain. This is in strong disagreement with the experiment. Consequently, the reconstructed model reproduces the experimental observations far better, and thus we conclude that the strong buckling of the Cu(100) surface is most likely the driving mechanism for the observed self-assembly of TCNE molecules into chains. In addition, the DFT and STM calculations agree to support that mobile adatoms do not apparently participate in the formation of the one-dimensional TCNE chain: The most stable geometry is not experimentally observed by STM, and the STM simulations on the reconstructed model are accurately reproducing the experimental STM results.

Another important aspect of the interaction of TCNE with surfaces is the magnitude of charge transfer. The formation of TCNE^{1-} or TCNE^{2-} species is generally assumed when low work function metals such as Na or Ca are used [1]. The situation is slightly different with transition metals for which the accumulation of net charge on TCNE depends on the magnitude of $\text{TCNE} \rightarrow \text{metal}$ donation but also on the $\text{metal} \rightarrow \text{TCNE}$ back donation [3]. Hence, a fractional net charge on TCNE would reflect that a charge transferred to the metal (donation) is significantly returned back to the molecule (back donation).

Figure 3(a) shows the total DOS and various PDOS for a buckled surface without the TCNE molecule. The total DOS and PDOS over most Cu atoms of the buckled surface are similar to the DOS diagram usually observed for this Cu surface [30], except for highly buckled Cu atoms for which the states are more strongly localized (sharp and intense) and more weakly bonded than other Cu surface states. The adsorption of TCNE is considered in Fig. 3(b): The sharp peak of highly buckled Cu atoms at -6.0 eV is now smeared out within the broad PDOS peaks at higher binding energy. The disappearance of the localized surface states into the higher binding energy manifold suggests an electron depletion of buckled Cu atoms and a strong mixing of states with TCNE orbitals. In Fig. 3(b), the DOS of an isolated chain shows quite narrow peaks, while the PDOS of adsorbed TCNE is much broader. Therefore, such broadening results from the important mixing between TCNE and Cu(100) states rather than from the coupling between TCNE molecules in the chain.

The nature of two TCNE-related molecular orbitals near the Fermi level are shown in Fig. 3(c). We can easily attribute the peaks at -8.9 and -5.5 eV of adsorbed TCNE to the HOMO (-8.1 eV) and LUMO (-6.1 eV) of isolated TCNE, respectively. The shifts with respect to the isolated TCNE chain can be explained in terms of charge transfer: The HOMO moves toward high binding energies (electron donation to Cu), and the LUMO moves toward low binding energies (electron back donation to TCNE). The contribution from TCNE to the wave function of the TCNE/Cu(100) complex centered at -5.5 eV is $\sim 90\%$; i.e., TCNE accepts at least $1.8|e|$ from Cu(100). Mulliken population analysis of the TCNE/Cu(100) system gives a net charge of $0.30|e|$ on TCNE, which indicates that Cu receives $\sim 1.5|e|$ from HOMO and HOMO- n states

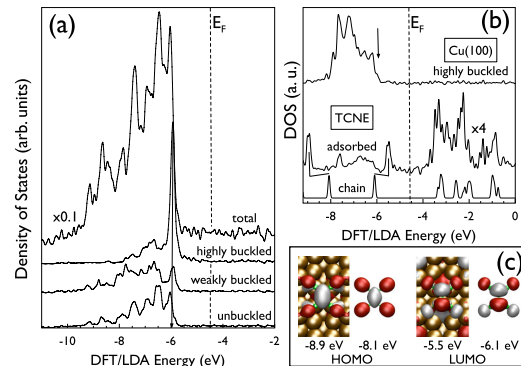


FIG. 3 (color online). (a) Total DOS and projected DOS for a buckled Cu surface without TCNE and (b) after adsorption of TCNE, and total DOS of an isolated TCNE one-dimensional chain. (c) Wave function contours of the molecular orbitals located at -8.9 and -5.5 eV in (b) and HOMO and LUMO of isolated TCNE.

of TCNE. A comparable charge transfer of $0.55|e|$ from a polycrystalline Cu surface to TCNE has been deduced from surface-enhanced Raman scattering experiments [31]. The adsorption of the electron acceptor F4-TCNQ on the Cu(111) surface also leaves a net charge on the molecule of approximately $0.6|e|$ [3].

In summary, slab DFT-LDA calculations, STM experiments, and simulations reveal that the adsorption of TCNE molecules on Cu(100) is accompanied by a reconstruction on the topmost Cu surface layer. By comparison, we exclude the possibility of an alternative self-assembly mechanism based on diffusing Cu adatoms. Reconstructing Cu atoms that bind directly to the CN groups of TCNE are strongly buckled out of the surface plane by 1.3 \AA . The presence of dark trenches in STM experiments and simulations is attributed to a drop in the surface charge density that is caused by the concerted lateral displacement of Cu atoms contributing to the buckling process. TCNE interacts strongly with the Cu(100) surface leading to a large adsorption energy. However, the net charge transfer onto the TCNE moiety is relatively weak due to a significant amount of charge that is backdonated to the molecule.

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and by the U.S. National Science Foundation through NSF NIRT Grant No. ECS-0609469. We are also grateful to the RQCHP for providing computational facilities. S.B. is grateful to the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) for financial support. D.W. thanks the Alexander von Humboldt Foundation for financial support. We also thank Ryan Yamachika for technical assistance and stimulating discussions.

*stephane.bedwani@polymtl.ca

†crommie@berkeley.edu

‡alain.rochefort@polymtl.ca

- [1] M. S. Khatkale and J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.* **83**, 1636 (1979); J. S. Miller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 2508 (2006).
- [2] M. Kamna, T. Graham, J. Love, and P. Weiss, *Surf. Sci.* **419**, 12 (1998).
- [3] L. Romaner, G. Heimel, J.-L. Brédas, A. Gerlach, F. Schreiber, R. L. Johnson, J. Zegenhagen, S. Duhm, N. Koch, and E. Zojer, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 256801 (2007).
- [4] F. Jäckel, U. G. E. Perera, V. Iancu, K.-F. Braun, N. Koch, J. P. Rabe, and S.-W. Hla, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 126102 (2008).
- [5] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, and J. S. Miller, *Science* **252**, 1415 (1991).
- [6] C. Tengstedt, M. P. de Jong, A. Kanciurzevska, E. Carlegrim, and M. Fahlman, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057209 (2006).
- [7] R. Jain, K. Kabir, J. B. Gilroy, K. A. R. Mitchell, K.-C. Wong, and R. G. Hicks, *Nature (London)* **445**, 291 (2007).
- [8] M. D. Harvey, T. D. Crawford, and G. T. Yee, *Inorg. Chem.* **47**, 5649 (2008).
- [9] W. Erley and H. Ibach, *J. Phys. Chem.* **91**, 2947 (1987).
- [10] D. Wegner, R. Yamachika, Y. Wang, V. Brar, B. Bartlett, J. Long, and M. Crommie, *Nano Lett.* **8**, 131 (2008).
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [12] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [13] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [14] B. A. Janta-Polczynski, J. I. Cerdá, G. Éthier-Majcher, K. Piyakis, and A. Rochefort, *J. Appl. Phys.* **104**, 023702 (2008).
- [15] S. Bedwani, F. Guibault, and A. Rochefort, *J. Comput. Phys.* **227**, 6720 (2008).
- [16] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [17] J. Cerdá, M. A. Van Hove, P. Sautet, and M. Salmeron, *Phys. Rev. B* **56**, 15885 (1997).
- [18] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, I. Stensgaard, C. Joachim, and F. Besenbacher, *Prog. Surf. Sci.* **71**, 95 (2003).
- [19] F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, and F. Besenbacher, *Science* **296**, 328 (2002).
- [20] M. Schunack, L. Petersen, A. Kühnle, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, I. Johannsen, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 456 (2001).
- [21] J. K. Gimzewski, S. Modesti, and R. R. Schlittler, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1036 (1994).
- [22] J. Weckesser, C. Cepek, R. Fasel, J. V. Barth, F. Baumberger, T. Greber, and K. Kern, *J. Chem. Phys.* **115**, 9001 (2001).
- [23] P. W. Murray, M. O. Pedersen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **55**, 9360 (1997).
- [24] C. Hobbs, L. Kantorovich, and J. D. Gale, *Surf. Sci.* **591**, 45 (2005).
- [25] G. Boisvert, N. Mousseau, and L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **58**, 12667 (1998).
- [26] N. Lin, D. Payer, A. Dmitriev, T. Strunskus, C. Wöll, J. V. Barth, and K. Kern, *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 1488 (2005).
- [27] S. L. Tait, A. Langner, N. Lin, S. Stepanow, C. Rajadurai, M. Ruben, and K. Kern, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10982 (2007).
- [28] The absence of a few extended legs ($\sim 10\%$) indicates that the reconstruction or the diffusion of adatoms is a thermally activated process that has not reached complete equilibrium. The presence of defects, although rarely observed here, may also contribute to the creation of missing legs.
- [29] Simulated STM images using an Ir(111) tip lead to the same results.
- [30] F. J. Arlinghaus, J. G. Gay, and J. R. Smith, *Phys. Rev. B* **23**, 5152 (1981).
- [31] B. H. Loo, *J. Mol. Struct.* **661–662**, 451 (2003).

A Single Molecule Kondo Switch: Multistability of Tetracyanoethylene on Cu(111)

Taeyoung Choi,[†] Stéphane Bedwani,[‡] Alain Rochefort,[‡] Chia-Yi Chen,[†] Arthur J. Epstein,[†] and Jay A. Gupta^{*†}

[†]Department of Physics, Ohio State University, Columbus, Ohio 43210 and [‡]Département de génie physique and Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP), École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

ABSTRACT Single tetracyanoethylene (TCNE) molecules on Cu(111) are reversibly switched among five states by applying voltage pulses with the tip of a scanning tunneling microscope. A pronounced Kondo resonance in tunneling spectroscopy indicates that one of the states is magnetic. Side bands of the Kondo resonance appear at energies which correspond to inter- and intramolecular vibrational modes. Density functional theory suggests that molecular deformation changes the occupancy in TCNE's molecular orbitals, thus producing the magnetic state.

KEYWORDS Scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy, organic magnets, charge transfer, Kondo resonance, tetracyanoethylene

The ability of organic molecules to switch between states with distinct electrical or magnetic properties may enable a variety of organic-based information technologies.¹ Such switching not only relies on molecular degrees of freedom but also depends on the interaction of the molecule with its local environment. Of interest to the emerging spintronics community is a family of organic semiconductors based on transition metal–tetracyanoethylene (TCNE: (CN)₂C=C(CN)₂) complexes, which can serve as a spin injector in devices.² Though underlying mechanisms are not completely understood, ferromagnetism in V[TCNE]₂ for example, persists to 400 K³ and can be reversibly switched by optical illumination.⁴

The STM can be used to study the emergence of magnetism in the building blocks of these materials, namely, single molecules.⁵ On Ag(100), magnetism in V_x[TCNE]_y complexes produced a Kondo resonance in tunneling spectroscopy which depended on the number of species in the complex, as well as their bonding geometry.⁶ Kondo resonances arise from the many-body interaction between a local moment and surrounding conduction electrons.⁷ It has recently been demonstrated that the many-body interactions can be tuned by changing the local environment^{8,9} altering chemical composition,¹⁰ or deforming molecular structure.^{11,12} In this Letter, we report scanning tunneling microscopy (STM) studies of single TCNE molecules on Cu(111). Voltage pulses reversibly switch single molecules among any of five distinct states, one of which exhibits a pronounced Kondo resonance in tunneling spectroscopy. Thus, we demonstrate that a magnetic state of single TCNE molecules can be reversibly

switched on and off. Our density functional theory (DFT) calculations suggest that this magnetic state is stabilized by a deformation which changes the distribution of charge among molecular orbitals.

All measurements were made with a Createc UHV LT-STM. A Zener-diode mounted at the base plate of the STM was used to vary the STM temperature from 5.3 to 55 K. A clean Cu(111) surface was prepared by repeated Ar⁺ sputtering and annealing cycles in an ultrahigh vacuum chamber (<10^{−10} mbar). A cut Ir tip was used to collect all images and spectroscopy. The tip was prepared with field emission and controlled contact with the sample. Auger electron spectroscopy was used to monitor sample cleanliness. TCNE molecules were introduced through a ultrahigh vacuum (UHV) leak valve in situ while the sample is cold (~5.3 K). Tunneling spectra were collected by adding a ~1.2 mV_{rms} modulation to the sample voltage at the frequency of 855 Hz; a lock-in amplifier was then used to record the corresponding modulation in tunnel current.

Electronic and structural properties of the TCNE molecule adsorbed on Cu(111) surface were performed with first-principle density functional theory calculated using the SIESTA package.¹³ Simulated STM images were obtained within a scattering approach along with a semiempirical Hamiltonian using our SPAGS-STM software.¹⁴ For these calculations, a unit cell consisting of one TCNE molecule and a Cu(111) slab of three atomic layers (30 Cu atoms per layer) was considered, and both molecule and topmost Cu layer geometries were fully optimized at the DFT level prior to being used in the STM simulations. Electronic structure calculations and STM simulations followed the same procedure as in ref 15.

We find that TCNE adsorbs onto terraces of a cold (5.3 K), Cu(111) surface in five different states, which we label

* To whom correspondence should be addressed, jgupta@mps.ohio-state.edu.

Received for review: 07/14/2010

Published on Web: 09/10/2010



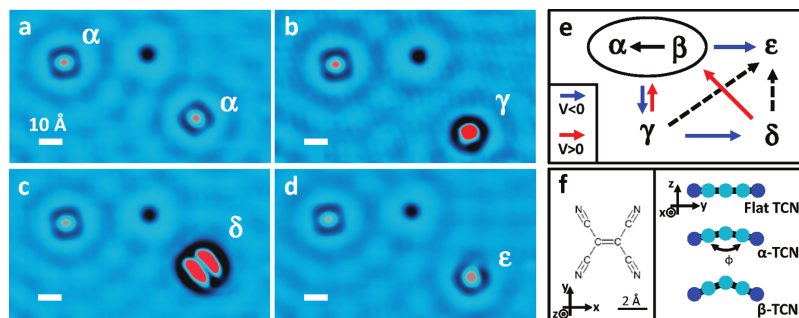


FIGURE 1. Reversible switching of single TCNE molecules. (a–d) STM images of two TCNE molecules and one CO molecule on Cu(111) at 18 K (0.2 V, 0.1 nA). The images are Laplacian filtered to emphasize local contrast. One TCNE molecule is switched among α , γ , δ , and ϵ states by applying voltage pulses with the STM tip. The STM feedback loop is disabled during the pulses, so that the tunneling current typically rises to ~ 1 nA. (e) Switching pathways among TCNE configurations. Red and blue arrows represent positive and negative voltages, respectively. Dotted arrows represent perturbation at lower voltage and higher current (e.g., ~ 10 mV and 1 nA) than typical imaging conditions. The solid black line represents occasional switching from β - to α -TCNE remote from the tip location (~ 100 Å). (f) Chemical structures of TCNE.

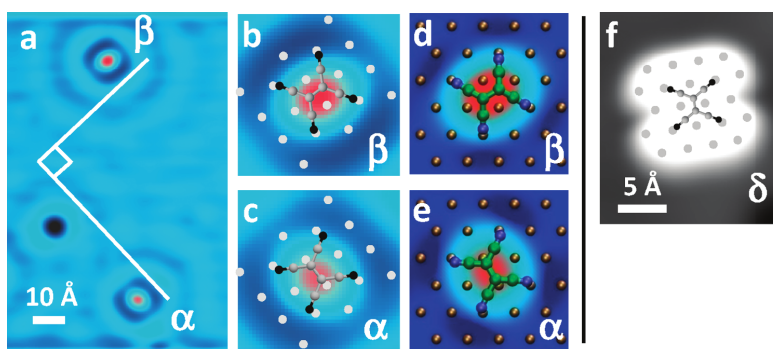


FIGURE 2. Binding site assignments for α , β , δ -TCNE. (a) STM image at 5.3 K showing α , β -TCNE molecules oriented at 90° with respect to each other. Experimental (b, c) and simulated (d, e) STM images of α , β -TCNE (0.25 V, 1.0 nA) are in good agreement. Schematics of the underlying Cu lattice and molecular orientation are overlaid on the images. (f) STM image of δ -TCNE with overlay showing binding site and orientation.

α -, β -, γ -, δ -, and ϵ -TCNE (Figures 1 and 2). Analysis of STM images containing 1200 molecules gives a population probability of (44:19:24:10:3), respectively. This probability distribution is not necessarily an indication of relative stability, as it may also be sensitive to details of the adsorption kinetics. We note that the desorption energy (~ 5 eV/TCNE from the DFT calculations discussed below) is likely to be much larger than the energy differences between these states, so that all states can be initially populated upon adsorption. On the square lattice of the Cu(100) surface, we only observe α , γ -TCNE, suggesting that the triangular lattice of the (111) surface provides a more complex adsorption landscape. Adsorption onto the cold surface is necessary to observe these states, as, for example, Wegner et al. found that TCNE adsorbs in a single site on Cu(100) at room temperature.⁵

We are able to reversibly switch single TCNE molecules among these states by applying voltage pulses with the STM tip. Panels a–d of Figure 1 show a series of images where

an individual TCNE molecule is switched among four of the configurations. For example, α , β -TCNE molecules can be switched to γ -TCNE by applying a voltage pulse of -0.5 V (Figure 1a,b). By applying a second -1 V pulse, γ -TCNE can be switched to δ -TCNE (Figure 1c). The δ -TCNE molecule can be switched back to α -TCNE by applying a $+2$ V pulse, or switched to ϵ -TCNE (Figure 1d) by perturbation at low voltage and higher current (e.g., 10 mV, 1 nA). The voltages quoted here induced switching nearly 100% of the time; we have not carefully established the threshold voltages required for the switching. Figure 1e shows a summary of the switching pathways we have found. While bistability is a relatively common feature of single molecule junctions, the multistability reported here is particularly surprising for such a simple molecule on a simple surface.

We coadsorbed CO molecules (e.g., dark spot in Figures 1a–d and 2a) to register the location of topmost Cu atoms,¹⁶ and thus determine the adsorption sites of TCNE. We find that α -TCNE is adsorbed with the central C=C bond over a

bridge site, and with the two C atoms nearly atop underlying Cu atoms in the surface (Figure 2c). Although α,β -TCNE are nearly identical in qualitative appearance, they do differ in apparent height (0.4 and 0.5 Å, respectively). The two configurations can be directly distinguished from Figure 2a, which shows that β -TCNE is oriented at 90° with respect to α -TCNE, rather than the multiples of 120° expected from the triangular symmetry of the Cu(111) lattice. STM images indicate that β -TCNE is also adsorbed with a central C=C bond over a bridge site, but with the two central C atoms nearly centered on hollow sites instead of atop Cu atoms (Figure 2b).

Our DFT calculations indicate that the bridge site is the lowest energy binding site for TCNE on Cu(111), and that α,β -TCNE molecules are bent compared to the planar gas phase molecule. For α -TCNE, a deformation energy of 0.5 eV corresponds to a dihedral angle of $\phi = 166^\circ$ (Figure 1f). This bending brings the four CN groups closer to the Cu surface relative to the central C=C bond. We find that β -TCNE is more bent with a deformation energy of 0.91 eV and a dihedral angle of $\phi = 145^\circ$, which moves the C=C bond even further from the surface. The central C=C bond is also lengthened in both structures, with values of 1.49 Å for α -TCNE and 1.50 Å for β -TCNE, compared to 1.39 Å for gas phase TCNE. On the basis of these structures, the simulated STM images in panels d and e of Figure 2 match well to our experimental images and also reproduce the relative apparent heights of α,β -TCNE. While the α,β configurations have very similar total energies, α -TCNE is predicted to be more common due to the associated lower deformation energy.

The asymmetric shapes of γ - and ϵ -TCNE make it difficult to unambiguously determine adsorption sites from our STM images. Simulated STM images of TCNE adsorbed at other, less stable adsorption sites did not well reproduce the asymmetric shapes observed experimentally. This suggests that there are deformed molecular structures involving excited states of adsorbed TCNE which are not easily predictable within the DFT approach used here. The appearance of ϵ -TCNE suggests the bending of one C—CN bond away from the surface or perhaps a buckling of one Cu atom out of the surface plane. The more asymmetric appearance of γ -TCNE may represent a bending of multiple C—CN bonds or the C=C bond itself. A similar interpretation was reported for TCNE on Au(111).⁵

We find that δ -TCNE appears much taller (2 Å) than the other configurations and exhibits a butterfly-like shape (Figure 1c). Surprisingly, Figure 2f shows that the adsorption site and orientation of δ -TCNE are identical to β -TCNE, so that this distinct appearance is not due to a different adsorption site. We believe that δ -TCNE represents an additional deformation related to the central C=C bond of the molecule. Discussed further below, redistribution of charge due to this deformation changes the local density of states and leads to the much larger apparent height of δ -TCNE.

To establish the relative energies of these various states, we increased the sample temperature from 5.3 to 55 K. We observed that all γ - and δ -TCNE switch to β -TCNE by 34 and 24 K, respectively, which indicates that β -TCNE is a lower energy state, consistent with our DFT calculations. We did not observe any interconversion among α,β,ϵ -TCNE at these temperatures. The α,β -TCNE molecules are stable until ~55 K, at which point they start diffusing on the surface.

We studied the switching from δ -TCNE to β -TCNE in more detail by measuring the lifetime of δ -TCNE as a function of temperature. For these measurements, we initialized a group of TCNE molecules to δ -TCNE by voltage pulsing. We then repeatedly imaged the area (~10 s/image) to measure the duration each molecule remained in the δ -TCNE state (Figure S1, Supporting Information). We found that the switching from δ - to β -TCNE is thermally activated, with Arrhenius behavior that gives an activation energy of ~43 meV and an attempt frequency of 1 GHz. These numbers should be considered estimates however, because we find that lifetime of δ -TCNE is affected by proximity of the STM tip. A dependence of the switching rate on voltage polarity may reflect an interaction between the local electrostatic field and a surface dipole associated with δ -TCNE.

We probe the local density of states (LDOS) of TCNE with tunneling spectroscopy. Unlike TCNE on Au(111) or Ag(100) surfaces,⁵ we do not observe any peaks that can be attributed to molecular orbitals for any of the states of TCNE on Cu(111). It is possible that these peaks lie outside the voltage range we can access, which is limited to ± 0.5 V due to the molecules' stability on Cu(111). Within this range, we find that dI/dV spectra on α -, β -, γ -, and ϵ -TCNE do not exhibit any significant features above the background signal on Cu(111) (Figure 3a). In contrast, a pronounced peak at the Fermi energy, E_F (i.e., 0 mV) is observed in dI/dV from δ -TCNE, taken with the tip positioned over a corner of the molecule (Figure 3b). We interpret this peak as a Kondo resonance, which occurs due to the interaction between a local magnetic moment and surrounding conduction electrons. The nearly Lorentzian line shape represents a limit case of the well-known Fano line shape in tunneling spectroscopy of Kondo systems.¹⁷ To confirm this interpretation, experimental dI/dV spectra were corrected for thermal broadening, and then fit using the Fano equation

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto \frac{(\epsilon' + q)^2}{1 + \epsilon'^2} \quad (1)$$

$$\epsilon' = \frac{eV - \epsilon_0}{\Gamma}$$

where q is related to the relative tunneling probability from STM tip to TCNE molecule or Cu substrate, ϵ_0 is the resonance energy (0 mV in our measurements), and Γ is the half

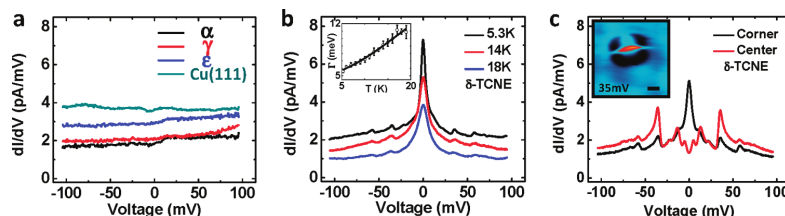


FIGURE 3. Tunneling spectroscopy of TCNE. (a) Spectra taken with the tip centered over α, γ, ϵ -TCNE. No distinct vibrational or orbital features are visible above the Cu(111) background. Spectra are offset from α -TCNE by 0.5 pA/mV for clarity. The tip height was set at +0.1 V, 0.2 nA. (b) Spectra with the tip over a corner of δ -TCNE showing a Kondo resonance at 0 mV. Spectra at different temperatures are offset from the 18 K data by 0.5 pA/mV for clarity. The inset shows the intrinsic line width of resonance peak, after correction for temperature-dependent experimental broadening. The solid line shows a fit to Kondo theory. (c) Comparison of spectra with the tip over the corner and center of δ -TCNE at 5.3 K. Kondo side bands corresponding to inter- and intramolecular vibrational modes are more prominent with the tip over the center of the molecule. The inset is a spatial map of the dI/dV signal at 35 mV. Scale bar = 5 Å.

width at half-maximum.¹⁷ Theory predicts a temperature-dependent line width:

$$\Gamma(T) = \frac{1}{2} \sqrt{(ak_B T)^2 + (2k_B T_K)^2}$$

which defines the Kondo temperature, $T_K = \Gamma(0)/k_B$. The inset of Figure 3b shows that good agreement between the measured $\Gamma(T)$, and the fit is obtained for $T_K = 29 \pm 1$ K.

The tunneling spectra in Figure 3b also show weak side bands which are symmetric about E_F . When the tip is positioned over the center of δ -TCNE (Figure 3c), the Kondo resonance is not observed, but the side bands are much more pronounced. In total, we observe seven side bands at 5.1 ± 0.2 , 13.3 ± 0.3 , 21.9 ± 0.7 , 35.7 ± 0.1 , 57.8 ± 0.4 , 66.9 ± 0.5 , and 74.1 ± 0.4 mV. The errors quoted here represent the standard deviations of measurements on 15 different δ -TCNE molecules. A number of these side bands correspond to vibrational modes that have been measured using other techniques. For example, the side bands at ± 35.7 mV (285 cm^{-1}) may be assigned to the =C-(CN)_2 rocking mode observed with Raman spectroscopy.¹⁸ The distinct shape of the side bands can be explained by a two-stage tunneling process.¹⁹ First, tunneling electrons can transfer energy to vibrational modes of the molecule once the magnitude of the voltage exceeds $h\nu_{\text{mode}}$. This inelastic tunneling process typically produces steplike features in dI/dV that are symmetric about $V = 0$.²⁰ In the case of δ -TCNE, the inelastically scattered electrons probe the Kondo density of states at E_F before reaching the Cu substrate. As a result, the side bands represent the convolution of a steplike feature with the Kondo resonance. Simulations of this convolution are in good agreement with the measured spectra (Figure S2, Supporting Information). By recording the dI/dV signal at fixed voltage during STM imaging, we can spatially map these sidebands over the molecule. The inset to Figure 3c shows, for example, that the 35 mV sideband is preferentially excited when the tip scans over the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond, which is qualitatively consistent with our assignment as a rocking mode.

We utilize DFT calculations to understand the distribution of charge in the five states of TCNE that we observe. Figure

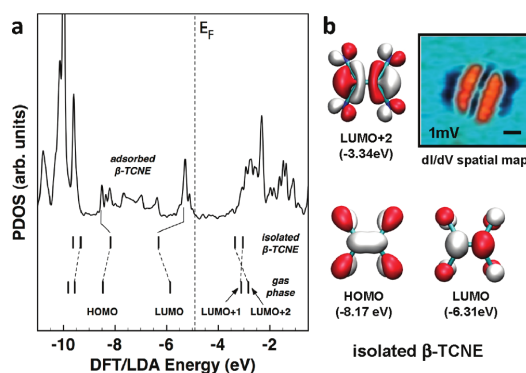


FIGURE 4. Calculated electronic structure of β -TCNE. (a) The calculated LDOS of β -TCNE adsorbed on Cu(111). Molecular orbitals for isolated β -TCNE and isolated planar TCNE are shown for comparison. For clarity, orbitals are labeled by their occupation in planar TCNE. (b) Calculated molecular orbitals for isolated β -TCNE. Also shown is the measured spatial map of the Kondo resonance from δ -TCNE, taken at 1 mV (scale bar = 5 Å).

4 shows the calculated LDOS for adsorbed β -TCNE compared to isolated molecules in the deformed and planar geometries. While not shown here, the calculated LDOS for α -TCNE was qualitatively similar. For clarity, we label orbitals in reference to the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals of isolated, planar (i.e., gas phase) TCNE. We find that the deformation and adsorption of β -TCNE significantly influence the energy and ordering of these orbitals. For example, the deformation of β -TCNE relative to the planar geometry exchanges the LUMO+1 and LUMO+2. The LUMO lies ~ 0.5 eV below E_F for adsorbed β -TCNE, so that two electrons from the Cu substrate will readily occupy this orbital upon adsorption. This occupation should produce a singlet state with zero spin, consistent with the absence of a Kondo resonance in Figure 3a. Mulliken population analysis gives a net charge transfer from Cu to TCNE of ~ 0.4 e, which indicates that ~ 1.6 e are transferred from lower-lying orbitals of TCNE near E_F to Cu in a back-donation process.²¹ Unpaired

electron spin in these lower-lying orbitals is not expected to contribute a Kondo resonance, which only reflects states near E_F .^{7,22} The similarity of γ,ϵ -TCNE to α,β -TCNE in spectroscopy and imaging suggests that the deformations responsible for the asymmetric shapes of γ,ϵ -TCNE do not significantly change this charge distribution.

The occupation of molecular orbitals in δ -TCNE must be distinct from the other states however, since unpaired spin near E_F is required for the Kondo resonance in Figure 3b,c. Because δ -TCNE and β -TCNE share an identical adsorption site, we believe an additional deformation of the molecule or surface is required to produce the metastable δ -TCNE state. Recent STM studies have suggested that deformation of thin insulating surfaces can stabilize different charge states of adatoms²³ or molecules.²⁴ Furthermore, prior DFT calculations of TCNE on Cu(100) do suggest a surface buckling which leads to self-assembly of TCNE into chains.¹⁵ However, we have repeated these calculations and do not find any significant buckling for TCNE on Cu(111), which suggests that a molecular deformation occurs to stabilize δ -TCNE.

While it is difficult to identify excited states of adsorbed species using any standard DFT methods, we can vary molecular parameters to study their influence on the electronic structure. We found that variation of the dihedral angle (Figure 1f) from 180 to 120° shifts the LUMO 0.6 V away from E_F but does not significantly shift the LUMO+2. We also varied the central C=C bond length from its gas phase value of 1.39 Å up to 1.74 Å and found significant shifts of both the LUMO (0.6 V away from E_F) and the LUMO+2 (1.2 V toward E_F) as the bond length is increased. On the basis of this calculation, we suggest that a lengthening of the C=C bond leads to a partial occupation of the LUMO+2 in δ -TCNE. The calculated LUMO+2 corresponds well to spatial maps of the Kondo resonance, recorded at a fixed voltage of +1 mV (Figure 4). Both, for example, show nodal structures perpendicular to the central C=C bond and a similar butterfly-like shape. This interpretation is qualitatively consistent with our additional time-dependent DFT (TD-DFT) calculations, which indicate that singlet–singlet and singlet–triplet transitions occur at lower energy in deformed TCNE compared to planar TCNE. The C=C bond's stretching mode (~ 161 meV or 1300 cm^{-1} in gas phase TCNE) should shift due to this elongation. Similar shifts have been used to infer charge states of TCNE in bulk transition metal complexes^{18b,25,26} and on surfaces.^{18a,27} Although some of the Kondo side bands from δ -TCNE correspond well to other vibrational modes in the literature, we do not observe the central C=C stretching vibration in any state of TCNE. The absence of vibrational modes in STM-based inelastic electron tunneling spectroscopy is common, and the selection rules which may govern this process are not well understood.^{20,28}

In conclusion, we discovered that single TCNE molecules on Cu(111) can be reversibly switched among any of five

distinct states. Our STM and DFT results suggest that these states reflect different deformations of the TCNE molecule. In the case of δ -TCNE, these deformations redistribute charge in such a way as to produce a magnetic state, which is probed via tunneling spectroscopy of a Kondo resonance. We thus have demonstrated that a magnetic state of single TCNE molecules can be reversibly switched on and off. Such multistability may enable new paradigms for parallel computing with organic materials on the nanometer scale.²⁹

Acknowledgment. We thank J.-W. Yoo for helpful discussions and are grateful for support from NSF CAREER Award No. DMR-0645451, and the Center for Emergent Materials, an NSF-funded MRSEC (DMR-0820414). A.R. and S.B. are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for financial support, and to the Réseau québécois de calcul haute performance (RQCHP) for providing computational facilities. S.B. thanks the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) for a scholarship.

Supporting Information Available. Figures showing thermal switching from δ -TCNE to β -TCNE and simulations of Kondo side bands. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES AND NOTES

- McCreery, R. L. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4477–4496.
- Yoo, J. W.; Chen, C.-Y.; Jang, H. W.; Bark, C. W.; Prigodin, V. N.; Eom, C. B.; Epstein, A. J. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 638–642.
- Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; Mclean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science* **1991**, *252* (5011), 1415–1417.
- Yoo, J. W.; Edelstein, R. S.; Lincoln, D. M.; Raju, N. P.; Xia, C.; Pokhodnya, K. I.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (24), 247205.
- Wegner, D.; Yamachika, R.; Wang, Y.; Brar, V. W.; Bartlett, B. M.; Long, J. R.; Crommie, M. F. *Nano Lett.* **2008**, *8* (1), 131–135.
- Wegner, D.; Yamachika, R.; Zhang, X. W.; Wang, Y. Y.; Baruah, T.; Pederson, M. R.; Bartlett, B. M.; Long, J. R.; Crommie, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (8), .
- Madhavan, V.; Chen, W.; Jamneala, T.; Crommie, M. F.; Wingreen, N. S. *Science* **1998**, *280* (5363), 567–569.
- Iancu, V.; Deshpande, A.; Hla, S. W. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (26), 266603.
- Wahl, P.; Diekhoner, L.; Wittich, G.; Vitali, L.; Schneider, M. A.; Kern, K. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (16), .
- Zhao, A. D.; Li, Q. X.; Chen, L.; Xiang, H. J.; Wang, W. H.; Pan, S.; Wang, B.; Xiao, X. D.; Yang, J. L.; Hou, J. G.; Zhu, Q. S. *Science* **2005**, *309* (5740), 1542–1544.
- Iancu, V.; Deshpande, A.; Hla, S. W. *Nano Lett.* **2006**, *6* (4), 820–825.
- Parks, J. J.; Champagne, A. R.; Costi, T. A.; Shum, W. W.; Pasupathy, A. N.; Neuscamman, E.; Flores-Torres, S.; Cornaglia, P. S.; Aligia, A. A.; Balseiro, C. A.; Chan, G. K. L.; Abruna, H. D.; Ralph, D. C. *Science* **2010**, *328* (5984), 1370–1373.
- Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14* (11), 2745–2779.
- Janta-Polczynski, B. A.; Cerda, J. I.; Ethier-Majcher, G.; Piyakis, K.; Rochefort, A. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104* (2), No. 023702.
- Bedwani, S.; Wegner, D.; Crommie, M. F.; Rochefort, A. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101* (21), 216105.
- Choi, T.; Ruggiero, C. D.; Gupta, J. A. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (3), No. 035430.
- Nagaoka, K.; Jamneala, T.; Grobis, M.; Crommie, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (7), No. 077205.



- (18) (a) Pan, F. M.; Hemminger, J. C.; Ushioda, S. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (5), 862–867. (b) Hinkel, J. J.; Devlin, J. P. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58* (11), 4750–4756.
- (19) (a) Paaske, J.; Flensburg, K. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94* (17), 176801. (b) Fernandez-Torrente, I.; Franke, K. J.; Pascual, J. I. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101* (21), 217203.
- (20) Stipe, B. C.; Rezaei, M. A.; Ho, W. *Science* **1998**, *280* (5370), 1732–1735.
- (21) Kortright, J. B.; Lincoln, D. M.; Edelstein, R. S.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (25), 257204.
- (22) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 41–53.
- (23) Repp, J.; Meyer, G.; Olsson, F. E.; Persson, M. *Science* **2004**, *305* (5685), 495–495.
- (24) Wu, S. W.; Ogawa, N.; Ho, W. *Science* **2006**, *312* (5778), 1362–1365.
- (25) Miller, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45* (16), 2508–2525.
- (26) Dixon, D. A.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 3656–3664.
- (27) (a) Erley, W.; Ibach, H. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (11), 2947–2950. (b) Loo, B. H. *J. Mol. Struct.* **2003**, *661*, 451–457.
- (28) Lorente, N.; Persson, M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (14), 2997–3000.
- (29) Bandyopadhyay, A.; Ranjit, P.; Satyajit, S.; Peper, F.; Fujita, D. *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 369–375.

